Röntgenographische Kristallstrukturanalyse von p,p'-Dichlordiphenylamin

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin 1961

Vorgelegt von

Gerhard Ruban

aus Motzen

D 188

Röntgenographische Kristallstrukturanalyse von p,p'-Dichlordiphenylamin

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von

Gerhard Ruban

aus Motzen

Eingereicht am: 2. Dezember 196

Tag der mündlichen Prüfung am: 15. Feb. 1961

Tag der Promotion am: 27. Feb. 1961

R UNIV BIBLIOTHEEK LEIDEN

Hauptreferent: Prof. Dr. K. Plieth

1. Korreferent: Prof. Dr. Dr. Dr. I. N. Stranski

2. Korreferent: Prof. Dr. K. F. Jahr

Die vorliegende Arbeit wurde vom Dezember 1957 bis zum Oktober 1960 im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft zu Berlin-Dahlem ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Dr. Dr. I. N. S t r a n s k i und dem Fritz-Haber-Institut danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der Mittel sowie die finanzielle Förderung, insbesondere durch Gewährung eines Stipendiums.

Herrn Professor Dr. K. P l i e t h möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit sowie die vorbildliche Anleitung im röntgenographischen Arbeiten überhaupt.

Auch Herrn Dr. K. B e c k e r sei für die stets gewährte freundliche Unterstützung gedankt.

I N H A L T

	Seite
1.) E I N L E I T U N G	
1,1.) Problemstellung	5
2.) E L E M E N T A R Z E L L E	
2,1.) Allgemeine Eigenschaften	6
2,2.) Gitterdaten	
2,21.) Bestimmung der Gitterkonstanten	7
2,22.) Zellinhalt	9
2,3.) Raumgruppe	
2,31.) Laue-Symmetrie	10
2,32.) Charakteristische Raumgruppe	10
2,33.) Diskussion d. mögl. Raumgruppen	10
2,34.) Punktlagenbesetzung	12
3.) A T O M L A G E N	
3,1.) Strukturfaktoren	
3,11.) Messung der Intensitäten	13
3,12.) Intensitätsfaktoren	14
3,2.) Patterson-Synthesen	
3,21.) Methodik	17
3,22.) Deutungen der Patterson-Diagramme	20
3,23.) Vorläufige Molekülaufstellung	26
3,3.) Fourier-Synthesen	
3,31.) Methodik	27
3,32.) Progressive Verfeinerungen	31
3,33.) Endgültige Fourier-Diagramme	34
3,4.) Molekülkonfiguration	
3,41.) Endgültige Molekülaufstellung	36
3,42.) Bindungswinkel, Atomabstände	36
3,43.) Valenzfragen	38
3,44.) Strukturvorschlag für p,p'-Dijoddiphenylamin	41
3,5.) Überprüfung der Ergebnisse	
3,51.) Temperaturabgleich	42
3,52.) Zuverlässigkeitsindices	43
4.) Z U S A M M E N F A S S U N G	47
5.) A N H A N G	
5,1.) Tabellenanhang	
5,11.) Tabellen 2 , 3 und 4	48
5,12.) Tabellen 5 und 10	58
5,2.) Verzeichnisse	
5,21.) Verzeichnis der Tabellen	60
5,22.) Verzeichnis der Abbildungen	61
5,23.) Literaturverzeichnis	62

1.) E I N L E I T U N G .

1,1.) Problemstellung.

Im Rahmen der Untersuchungen p-substituierter Diphenylverbindungen der allgemeinen Formel $X\text{-}C_6H_4\text{-}Y\text{-}C_6H_4\text{-}X$, wobei Y = CH_2, CO, O, S, SO, SO_2, Se, Te und NH; X = Cl, Br, J u.a., taucht als besonderes Problem die Frage nach dem Valenzwinkel an dem Zentralatom bzw. der Atomgruppierung Y auf. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung dieses Valenzwinkels, z.B. Dipolmomentmessung [1),2)], Elektronenbeugung [3)] oder organisch-chemische Ringschlußverfahren [4),5)], ergaben wenig befriedigende Resultate, einerseits wegen der Fehlerhaftigkeit der Messungen, andererseits wegen der Ungenauigkeit der vorausgesetzten Atomabstände. Ferner besteht wegen der Elektromerieerscheinungen im Molekül, z.B. Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren am Zentralatom, π-Elektronen und polarisierbaren Substituenten der Liganden, kaum Aussicht, theoretische Vergleiche mit Verbindungen bekannter Struktur anzustellen.

Demgegenüber bietet eine vollständige röntgenographische Strukturanalyse die Möglichkeit, sämtliche Atomparameter zu bestimmen und daraus den Valenzwinkel direkt auszurechnen. Untersuchungen dieser Art wurden bereits durchgeführt am Di-p-tolyl-tellurid [6a)], -selenid [6b)], -sulfid [6c)], p,p'-Dibromdiphenylsulfid [7)], p,p'-Dichlor- und -Dijod-diphenylmethan [8)], -Dijoddiphenyläther [9),10)], -Dijoddiphenylsulfon [11)], -Dichlor- [12)] und -Dijod-benzophenon [12)] sowie am p,p'-Dijoddiphenylamin. Ferner sei auf die Strukturanalyse

von p,p'-Dichlordiphenyl-diselenid und -ditellurid [13], auf die Arbeiten von ABRAHAMS und Mitarbeitern über p-Dinitrobenzol [14], p-Nitranilin [15], Diphenylsulfoxyd [16] und das System Diphenylsulfoxyd - Diphenylsulfon [17] sowie auf die Tabellen von ALLEN und SUTTON [18] verwiesen; diese Veröffentlichungen beziehen sich teils auf ähnlich geartete Problemstellungen bezüglich der Valenzwinkel und Atomabstände, teils aber auch auf Substanzen mit vergleichbaren Bindungsverhältnissen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die röntgenographische Bestimmung der vollständigen Kristallstruktur des p,p'-Dichlordiphenylamins. Durch Berechnung sämtlicher Atomkoordinaten ist es möglich, quantitative Angaben über die im Molekül auftretenden Atomabstände und Bindungswinkel zu erhalten. Die resultierenden Werte sind wegen der erreichbaren Meßgenauigkeit und der Eigenbewegung der Atome infolge des Temperatureinflusses mit einem gewissen Fehler behaftet, den es abzuschätzen und nach Möglichkeit zu eliminieren gilt.

Die in diesem Zusammenhang bereits früher begonnene röntgenographische Untersuchung der entsprechenden Jodverbindung, des p,p'-Dijoddiphenylamins, wurde nicht fortgesetzt, da das große Streuvermögen der Jodatome eine genauere Bestimmung der Parameter aller übrigen Atome geringeren Streuvermögens außerordentlich erschwerte. Aus den zum Vergleich auf Seite 9 mitaufgeführten Gitterkonstanten des Dijoddiphenylamins geht hervor, daß dessen Elementarzelle völlig anders aufgebaut ist, daß also auch in dieser Hinsicht keine direkten Analogieschlüsse gezogen werden können. Es soll später aber auf die in diesem Zusammenhang entwickelten Gedankengänge eingegangen werden.

2.) E L E M E N T A R Z E L L E .

2,1.) Allgemeine Eigenschaften.

Das aus Diphenylamin durch Benzoylierung [19], Chlorierung [20] und anschließende hydrolytische Abspaltung der Benzoylgruppe [21] dargestellte Dichlordiphenylamin besaß nach mehrmaligem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 77 - 79°. Die Identität von 2 Substanzproben verschiedener Herkunft wurde mittels DEBYE - SCHERRER-Aufnahmen nachgewiesen: Beide ergaben das gleiche Pulverdiagramm.

Zur Herstellung von Kristallexemplaren, die für mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen geeignet waren, wurden ca. 2 g Substanz in 50 cm^3 Petroläther gelöst. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur resultierten gut ausgebildete Kristallnadeln mit 0,1 bis 2 cm Länge und rautenförmigem Querschnitt; der Durchmesser betrug bis zu 0,1 cm. Die später mittels LAUE-Aufnahmen (Seite 10) vorgenommene Achsenfestlegung ergab {1 1 0} für die rechteckigen seitlichen Begrenzungsflächen, (2 2 1) für die natürliche, meist unscharf ausgebildete Begrenzungsfläche des Nadelendes sowie (0 0 1) für den rautenförmigen Nadelquerschnitt, der im allgemeinen nicht natürlich ausgebildet, aber infolge ausgeprägter Spaltbarkeit leicht herzustellen war. Häufig wurden Zwillingsbildungen in Form von Verwachsungen der Kristallnadeln unter einem mittleren Winkel von 60,0 ± 2,4° beobachtet.

Es gelang nicht, durch Wahl anderer Lösungsmittel Kristalle mit nicht nadelförmigem Habitus für Röntgenaufnahmen um Achsen senkrecht zur Nadelrichtung zu züchten. Aus Toluol kristallisierten auch Nadeln, aber mit rechteckigem Querschnitt; unter dem Mikroskop zeigten sie keine Wachstumsstörungen. Mit Hilfe von WEISSENBERG-Aufnahmen konnte aber gezeigt werden, daß hier eine intrakristalline Verzwillingung erfolgt war. Durch parallele Verwachsung von nach $[\bar{1}0\,1\,0]$ und $[\bar{1}\,0\,\bar{1}\,0]$ orientierten Elementarbereichen - Zwillingsebene (1 0 0) - wird eine höhere Symmetrie vorgetäuscht: Die Projektion (h 0 l) erscheint orthogonal, die Durchstoßpunktverschiebungen $\overline{OD}$ auf den WEISSENBERG-Aufnahmen bzw. reziproken Gittern der Schichtlinien (h k 1), (h k 2) usw. treten beiderseits des Nullpunktes auf, täuschen also zentrosymmetrische

Schichtlinienprojektionen vor. Die Gitterkonstante a_1 erscheint in (h k 1) vervierfacht, in (h k 2) verdoppelt; und zwar mit einer Genauigkeit von 0,86 %, wie sich bei Vergleich der theoretisch aus den Gitterkonstanten berechneten Durchstoßpunktverschiebung für (h k 1), $\overline{OD_1} = tg(\alpha_2 - \frac{\pi}{2}) / a_3 = 0{,}01735$, mit dem Wert für den vierten Teil der entsprechenden reziproken Achse $b_1/4 = 0{,}01750$ ergibt. Hieraus folgt, daß der Kristall schon auf Grund seiner Elementarzellendimensionen für eine Verzwillingung nach (1 0 0) prädestiniert ist.

2,2.) Gitterdaten.

2,21.) Bestimmung der Gitterkonstanten.

Als Röntgenstrahlung wurde für sämtliche Aufnahmen mit Ni gefilterte Cu_K-Strahlung verwendet; Wellenlängen der α-Linien [22]: 1,54050 (α_1) bzw. 1,54434 Å (α_2), gewogener Mittelwert 1,5418 Å; Wellenlänge der ß-Linie [23]: 1,3894 Å. Bei den benutzten Kameras ergab sich ein mittlerer Filmradius von r_F = 28,65 mm; Abweichungen hiervon werden durch einen Korrekturfaktor $\tau_F = r_F/R_F$ wiedergegeben (R_F = wahrer Filmradius).

Allgemein konnte bei allen Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen das Fehlen höherer Ordnungen festgestellt werden; nur selten wurden Reflexe mit Glanzwinkeln über 45° beobachtet. Daraus folgt, daß der Einfluß der thermischen Bewegung der Atome (Temperaturfaktor) erheblich ist.

Die Gitterkonstanten wurden nach verschiedenen Methoden bestimmt:

a) aus WEISSENBERG-Aufnahmen (Vermessung von Gittergeraden),
b) aus Schichtlinienabständen von Drehkristallaufnahmen,
c) aus asymmetrischen Drehkristallaufnahmen (Vermessung von Äquatorreflexen im Mikroskop),
d) am Kristall direkt mittels Teilkreis und Zählrohr,
e) Methode des „steepest descent" in Ergänzung zu a) bis d) zur rechnerischen Korrektur.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Resultate. Einen Vergleich der verschiedenen Methoden, a) bis d), liefert Zeile f) durch Angabe der mittleren prozentualen Schwankung der Einzelmessung, hier also der einzelnen Methode. Zeile h) nennt zur Gegenüberstellung die Gitterkonstanten des Dijoddiphenylamins.

Tabelle 1. Gitterkonstanten.

	Achse [100]			Achse [010]		
Methode	a_1(Å)	b_1(Å^{-1})	± %	a_2(Å)	b_2(Å^{-1})	± %
a) Weissenberg	14,37	0,06985	0,3	12,72	0,07863	0,1
b) Schichtlinien	14,44	0,06952		12,56	0,07962	
c) Mikroskop	14,30	0,07029	0,14			
d) Zählrohr	14,35	0,06993	0,2	12,65	0,07907	0,2
e) steep. desc.	$14,36_4$	$0,06999_8$		$12,63_5$	$0,07914_7$	
f) Schwankung			0,32			0,64
g) endgültig	14,36	0,07000		12,63	0,07915	
h) $HN(C_6H_4J)_2$	7,46			28,31		

	Achse [001]			Winkel		
Methode	a_3(Å)	b_3(Å^{-1})	± %	α_2	β_2	± %
a) Weissenberg	5,992	0,1675	0,6	95,1°	84,9°	0,5
b) Schichtlinien	6,083	0,1650	1,7			
c) Mikroskop	6,051	0,1662	0,13	95°58'	84°02'	0,1
d) Zählrohr						
e) steep. desc.	6,051	$0,1661_5$		95°57'	84°03'	
f) Schwankung			0,75			0,51
g) endgültig	6,05	0,1662		95,96°	84,04°	
h) $HN(C_6H_4J)_2$	5,95			90,00°	(rhomb.)	

2,22.) Zellinhalt.

Aus den experimentell bestimmten Gitterkonstanten folgt für das Volumen der Elementarzelle $V_a = 1092,3 \pm 19,6$ Å^3 ($\pm 1,8\%$). Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in THOULETscher Lösung zu $\varrho_{20°} = 1,433_5 \pm 0,001$ g·cm^{-3} ($\pm 0,1\%$) bestimmt. Mit einem Molekulargewicht $M = 238,11$ g/Mol und der Masse eines Wasserstoffatoms $m_H = 1,6729 \cdot 10^{-24}$ g ergibt sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle experimentell zu $Z_{exp.} = 3,93 \pm 0,07$ ($\pm 1,9\%$); für $Z_{theor.} = 4$ beträgt schließlich die Röntgendichte $\varrho_{Rö} = 1,459 \pm 0,027$ g·cm^{-3} ($\pm 1,9\%$).

2,3.) Raumgruppe.

2,31.) Laue-Symmetrie.

Laue-Aufnahmen senkrecht zur Nadelrichtung lassen deutlich eine zweizählige Achse (Abb. 1) und senkrecht dazu eine Spiegelebene (Abb. 2) erkennen. Die erhaltenen Aufnahmen sind optimal, da Veränderungen der Einstrahlrichtung um $\pm 1^{\circ}$ jeweils nur Verschlechterungen erbrachten. Aus den Aufnahmen ergibt sich die Laue-Symmetrie C_{2h} - 2/m der monoklinen Holoedrie.

Abb. 1.
Laue-Aufnahme [010]

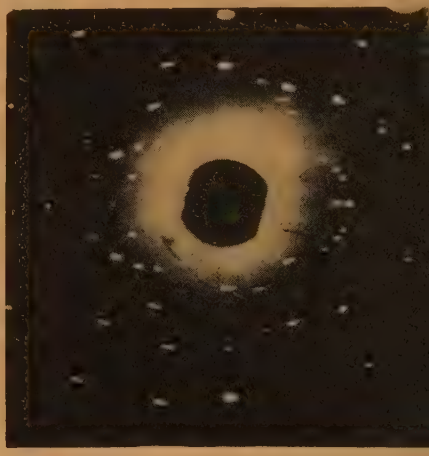


Abb. 2.
Laue-Aufnahme [100]

2,32.) Charakteristische Raumgruppe.

Auf Grund der beobachteten Auslöschungsgesetze,
(h k l) in allen Ordnungen vorhanden,
(h 0 l) nur mit h = 2n vorhanden,
(0 k 0) nur mit k = 2n vorhanden,
folgt [24a] als charakteristische Raumgruppe: C_{2h}^{5} - $P2_1/a$.

2,33.) Diskussion der möglichen Raumgruppen.

Bei Besetzung spezieller Punktlagen niedriger symmetrischer Raumgruppen könnten die beobachteten und für C_{2h}^{5} charakteristi-

schen Auslöschungen auftreten. Solche möglichen Raumgruppen [24] sind die Raumsysteme C_{2h}^1, C_{2h}^2, C_{2h}^4, C_2^1, C_2^2, C_s^1 und C_s^2.

Als Sonderfall sei die Möglichkeit eines Gitteraufbaus aus 2 kombinierten zweizähligen Gitterkomplexen in der Raumgruppe $Pa\text{-}C_s^2$ genannt, die sich von $P2_1/a\text{-}C_{2h}^5$ durch das Fehlen der Schraubenachse 2_1 unterscheidet: Zusätzlich zu der für Pa verfügbaren allgemeinen zweizähligen Punktlage 2(a) x_1, y_1, z_1; $\frac{1}{2}+x_1, \bar{y}_1, z_1$ soll die entsprechende Punktlage 2(a) x_2, y_2, z_2; $\frac{1}{2}+x_2, \bar{y}_2, z_2$ eingeführt werden, und zwar mit der einzigen einschränkenden Bedingung: $y_2 = \frac{1}{2}+y_1$. In diesem Falle wird, wie im einzelnen nicht näher ausgeführt werden soll, außer dem für Pa gültigen zonalen Auslöschungsgesetz in (h0l) auch noch das seriale Gesetz in (0k0) erfüllt und damit eine höhere Symmetrie vorgetäuscht. Diese Möglichkeit ließ sich erst in den späteren Stadien der Strukturbestimmung im Zusammenhang mit den theoretischen Patterson-Deutungen ausschließen.

Andererseits führt die Kombination von 2 zweizähligen Gitterkomplexen in $P2_1\text{-}C_2^2$ nur dann zu einer zusätzlichen Erfüllung des neben (0k0) beobachteten Auslöschungsgesetzes in (h0l), wenn man die speziellen Parameter $x \equiv \frac{1}{4} \bmod \frac{1}{2}$ und $z \equiv 0 \bmod \frac{1}{2}$ und damit eine Anordnung aller Atome auf Geraden in y-Richtung annimmt. Nun erscheint es aber im vorliegenden Falle des p,p'-Dichlordiphenylamins unmöglich, alle 96 Atome bzw. auch nur die 60 stärker streuenden Atome der vier Formeleinheiten (Moleküle) in der Elementarzelle auf speziellen Symmetrieelementen (Geraden, Ebenen u. dgl.) anzuordnen. Das Molekül kann, da es 2 Benzolringe enthält, nicht linear aufgebaut sein, sondern allenfalls eben; es kann auch nicht zentrosymmetrisch sein, wenn man einen von 180° verschiedenen Valenzwinkel am Stickstoffatom voraussetzt, was wohl als sicher gelten dürfte. Wie bereits von BRANDENBERGER und NIGGLI [25a,b] gezeigt wurde, ist schon bei einfacher gebauten Molekülen die gleichzeitige Plazierung aller Atome auf speziellen Gitterplätzen außerordentlich eingeschränkt. Daher ist jede der 7 möglichen Raumgruppen mit größter Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

2,34.) Punktlagenbesetzung.

Die Ausführungen des vorigen Abschnitts, wonach das Molekül nicht zentrosymmetrisch sein kann, führen in Verbindung mit dem experimentell bestimmten Zellinhalt von Z = 4 Formeleinheiten (d.h. Molekülen) zu der Folgerung, daß eine Besetzung zweizähliger Punktlagen auszuschließen ist. Übrig bleibt in der Raumgruppe C_{2h}^5 die Besetzung der allgemeinen vierzähligen Punktlage 4(e), die in der Aufstellung $P2_1/a$ wie folgt zu formulieren ist [24a]:

$$x, y, z;\quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z};\quad \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}+y, \bar{z};\quad \tfrac{1}{2}+x, \tfrac{1}{2}-y, z\,.$$

I ; II ; III ; IV .

Sämtliche Atome eines Moleküls besitzen 3 Freiheitsgrade und sind mit den 3 Parametern x, y, z (I) zu beschreiben; die in II, III u. IV liegenden Moleküle folgen aus I durch die in der vorliegenden Raumgruppe charakteristischen Symmetrieoperationen 2_1 in $(\frac{1}{4}, y, 0;\ \frac{3}{4}, y, 0)$, $(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{2};\ \frac{3}{4}, y, \frac{1}{2})$ und a in $(x, \frac{1}{4}, z;\ x, \frac{3}{4}, z)$. Bei 2 Chlor-, 1 Stickstoff- und 12 Kohlenstoffatomen im Molekül (ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome) genügen also $3\cdot(2+1+12) = 45$ Parameter zur Beschreibung der gesamten Struktur.

Durch Summierung über den Gitterkomplex ergeben sich die Strukturamplituden:

$F_{hkl} = \sum_n {}^n f_{hkl}({}^nA_{hkl} + i\cdot {}^nB_{hkl})$, wobei ${}^n f_{hkl}$ die Atomformamplituden bedeuten; bei der vorliegenden Raumgruppe [24a] ist

$${}^nA_{hkl} = 4\cdot\cos 2\pi(hx_n + lz_n + \tfrac{h+k}{4})\cdot\cos 2\pi(ky_n - \tfrac{h+k}{4}),$$

$${}^nB_{hkl} = 0\,.$$

In den 3 Projektionen ergeben sich Vereinfachungen:

$$A_{hk0} = \begin{cases} 4\cdot\cos 2\pi hx\cdot\cos 2\pi ky & \text{für } h+k = 2m \text{ (gerade)} \\ -4\cdot\sin 2\pi hx\cdot\sin 2\pi ky & \text{für } h+k = 2m+1 \text{ (ungerade)}; \end{cases}$$

$$A_{h0l} = \begin{cases} 4\cdot\cos 2\pi(hx+lz) & \text{für } h = 2m \\ 0 & \text{für } h = 2m+1\,; \end{cases}$$

$$A_{0kl} = \begin{cases} 4\cdot\cos 2\pi ky\cdot\cos 2\pi lz & \text{für } k = 2m \\ -4\cdot\sin 2\pi ky\cdot\sin 2\pi lz & \text{für } k = 2m+1\,. \end{cases}$$

3.) ATOMLAGEN.

3,1.) Strukturfaktoren.

3,11.) Messung der Intensitäten.

Die Intensitäten der Reflexe (h k 0) und (0 k l) wurden aus Äquatoraufnahmen mittels integrierender WEISSENBERG-Kamera [26] ermittelt. Im mittleren Bereich der Reflexschwärzung (S) wurde mit einem Mikrophotometer, ausgerüstet mit Elektronenvervielfachern und UV-Registrierung, photometriert. Zur Eichung dienten Stufenkeile, am besten von „natürlichen" Reflexen (integrierte Schwenkaufnahmen) bei verschiedenen Belichtungszeiten (t) aufgenommen. Die erhaltenen Schwärzungskurven $S = f'(t)$ ließen sich durch eine geeignete Transformation f(S) linear darstellen, nämlich $f(S) = 10^S = a + b \cdot t$. Da außerhalb des mittleren Schwärzungsbereiches $0{,}1 < S < 1{,}0$ die prozentualen Fehler $\Delta S/S$ und damit auch die Intensitätsmeßfehler anwachsen, wurden stärkere Reflexe durch Anfertigung von gleichen integrierten WEISSENBERG-Aufnahmen mit kürzeren Belichtungszeiten (z. B. ein Zehntel) sowie durch hintereinandergelegte Filme unter Zuhilfenahme von auf verschiedenen Filmen gut photometrierbaren Anschlußreflexen erfaßt; schwächere Reflexe mit $S < 0{,}1$ wurden visuell geschätzt.

Für die Reflexe (h 0 l) standen nur rohe Intensitätsdaten ohne Integration und Stufenkeile zur Verfügung; von einer genaueren Intensitätsmessung wurde hier abgesehen, da diese Daten nur für eine orientierende PATTERSON-Synthese und zur Bestimmung der absoluten Konfiguration verwendet wurden und für diese Zwecke hinreichend genau waren.

Die resultierenden relativen Intensitäten sind in den Tabellen 2, 3 und 4 (Anhang, Seite 48 bis 57) jeweils in Spalte 3 aufgeführt.

3,12.) Intensitätsfaktoren.

Der Zusammenhang zwischen den Strukturfaktoren $|F_{hkl}|^2$ und den beobachteten relativen Intensitäten I_{hkl} ist gegeben durch die Beziehung:

$$I_{hkl} = I_o \cdot f_{PL} \cdot f_T^2 \cdot f_A \cdot |F_{hkl}|^2 ,$$

wobei I_o = Absolutierungsfaktor (miteinbezogen Drehfaktor und Kristallvolumen), f_{PL} = Polarisations- und LORENTZ-Faktor [24b], f_T^2 = Temperaturfaktor, f_A = Absorptionsfaktor.

Der Einfluß des Absorptionsfaktors $f_A = \int e^{-\mu x} dS / S$ wurde besonders untersucht. Wegen der relativ geringen Größe des linearen Absorptionskoeffizienten $\mu = 49{,}9\ cm^{-1}$ und der gleichmäßigen Kristallquerschnitte genügte das von HENDERSHOT [27], ALBRECHT [28], HERRMANN [29], ROBERTSON u. WHITE [30] entwickelte Näherungsverfahren, bei dem eine Zeichnung des Kristallquerschnitts mit einem Netz von äquidistanten, quadratisch angeordneten Rasterpunkten P_i überzogen wird und für jeden Reflex gesondert die Strahlenwege x_1 (Einfallsstrahl vom Kristallrand bis zum jeweiligen P_i) und x_2 (Ausfallsstrahl von P_i zum Kristallrand) graphisch bestimmt werden. Das obige Integral wird hierbei durch eine Summation ersetzt:

$$f_A \approx \sum P_i \; e^{-\mu(x_1 + x_2)} \; / \; \sum P_i$$

Die Genauigkeit der Annäherung ist hierbei von der Rasterzahl (Anzahl der Rasterpunkte $\sum P_i$) abhängig und naturgemäß umso besser, je größer $\sum P_i$ ist. Zur Vereinfachung und Beschleunigung dieses besonders bei wachsender Rasterzahl zeitraubenden Verfahrens wurde wie folgt vorgegangen:

Von dem zu untersuchenden Kristallquerschnitt wird eine Zeichnung im Maßstab $10\,\mu\,[cm^{-1}] : 1$ angefertigt. Sodann wird eine Schablone aus Pappe oder noch besser Plexiglas mit halbkreisförmigem Ausschnitt (Radius des stehengebliebenen Halbkreisrings innen 20 cm, außen 23 cm) sowie einem um den Halbkreismittelpunkt drehbar angeordneten Schenkel (z.B. Pappstreifen) hergestellt. Die eine Hälfte der Halbkreisbasis und der drehbare Schenkel werden in Exponentialteilung ($e^{-\mu x}$) beschriftet, der Halbkreisring wird außen mit einer Winkelteilung von $180^\circ - 0^\circ$ (für das Anlegen der Schablone im Verhältnis zur Reflexionsstellung der jeweiligen Netzebene) und innen mit einer Doppelwinkelteilung von $0^\circ - 90^\circ$ (für das Einstellen des Glanz-

winkels mit Hilfe des beweglichen Schenkels) versehen. Für die Praxis empfiehlt sich die Anfertigung eines „Hilfsrasters" im Abstand 23 cm (Außenradius des Halbkreisringes) vom Hauptraster, wodurch mit Hilfe eines am Halbkreisring fixierten Zeigers (Büroklammer) entsprechend der Reflexionsstellung das progressive Abtasten der Rasterpunkte erleichtert und das Konstanthalten der Reflexionsstellung gewährleistet wird.

Die Anwendung der Schablone verringert den erforderlichen Arbeits- und Zeitaufwand beträchtlich: Waren vorher 5 Arbeitsgänge notwendig (Ausmessen der Werte x_1 und x_2, Addition zu $x_1 + x_2$, Multiplikation mit μ zu $\mu(x_1 + x_2)$, Aufschlagen der e-Funktion $e^{-\mu(x_1 + x_2)}$, Summation über P_i), so sind es jetzt nur noch 3 (Ablesen der Werte $e^{-\mu x_1}$ und $e^{-\mu x_2}$, Multiplikation miteinander zu $e^{-\mu(x_1 + x_2)}$, Summation über P_i). Bei Anwendung von Rechenmaschinen, die eine Summation von Produkten in einem Zuge gestatten, verringert sich entsprechend die Anzahl der erforderlichen Arbeitsgänge von 4 auf 2.

Der quantitative Einfluß der Absorption wurde an Hand von 10 ausgewählten repräsentativen (h k 0)-Reflexen mit unterschiedlichen Intensitäten, Glanzwinkeln und Reflexionsstellungen untersucht. Zur Verfügung standen die photometrisch bestimmten Intensitätsdaten von 2 verschiedenen Kristallen, einem mit orthogonalem (rechteckigem) Querschnitt (^{o}I) und einem mit rautenförmigem Querschnitt (^{r}I). Die in beiden Fällen bestimmten Absorptionsfaktoren $^{o}f_A$ und $^{r}f_A$ sind für 3 verschiedene Rasterzahlen in Tabelle 5 (Anhang, Seite 58) zusammengestellt.

Die Auswertung der f_A-Werte zeigt, daß der Einfluß der Absorption gering ist und daß überdies eine Berücksichtigung der Absorption unvorteilhaft sein kann. Werden hier z.B. für den orthogonalen Kristall 49 Rasterpunkte als ausreichend, also die $_{49}^{o}f_A$-Werte als hinreichend genau angesehen, dann weichen die entsprechenden $_{9}^{o}f_A$-Werte im Mittel relativ um $-12{,}9 \pm 9{,}8\%$ und die $_{1}^{o}f_A$-Werte um $-25{,}5 \pm 15{,}6\%$ von den wahren Absorptionsfaktoren ($_{49}^{o}f_A$) ab. Analog ergeben sich für den rautenförmigen Kristall, bezogen auf die $_{41}^{r}f_A$-Werte, Abweichungen bei $_{11}^{r}f_A$ um $-4{,}0 \pm 4{,}4\%$ und bei $_{1}^{r}f_A$ um $-31{,}0 \pm 9{,}2\%$. Demgegenüber folgen bei Mittelwertsbildung über sämtliche 10 Re-

flexe die „mittleren Absorptionsfaktoren" ${}^{o}_{49}f_A = 0{,}334 \pm 0{,}025$ ($\pm 7{,}6\%$ bezüglich der Einzelmessung) und ${}^{r}_{41}f_A = 0{,}341 \pm 0{,}035$ ($\pm 10{,}3\%$). Die mittlere Schwankung der ${}^{o}_{49}f_A$-Werte aller betrachteten Reflexe ist also erheblich kleiner als der bei Verwendung von ${}^{o}_{1}f_A$-Werten am Einzelreflex begangene Fehler; bei ${}^{r}f_A$ sind die entsprechenden Fehler lediglich etwa gleich groß. Hieraus folgt, daß die Wahl eines einzigen Rasterpunktes unvorteilhafter sein kann als eine Nichtberücksichtigung der Absorption. Der bisweilen in Veröffentlichungen geübte Brauch, Absorptionswerte „für einen repräsentativen Strahlenweg im Kristall" anzugeben, dürfte demnach mit Skepsis zu beurteilen sein, sofern nicht zylindrisch geschliffene Kristalle Verwendung fanden.

Im vorliegenden Fall erwies sich, daß eine Berücksichtigung der Absorption nicht nur unerheblich, sondern sogar unvorteilhaft wäre. Eine Gegenüberstellung der unkorrigierten Intensitätsdaten ${}^{o}I$ und ${}^{r}I$ liefert einen „Zuverlässigkeitsindex" $R(I) = \sum_i |{}^{o}I_i - {}^{r}I_i| \;/\; \sum_i I_i = 12{,}0\,\%$. Verständlicherweise liefert die Intensitätsmessung der Reflexe von Aufnahmen verschiedener Kristalle mit unterschiedlichen Querschnitten und Absorptionswerten keine völlige Übereinstimmung; es kann aber erwartet werden, daß die Intensitäten bei Berücksichtigung der f_A-Werte (ermittelt mit hohen Rasterzahlen) besser übereinstimmen. Das ist aber nicht der Fall; vielmehr wird der entsprechende Zuverlässigkeitsindex $R(I/f_A) = 15{,}3\%$, also schlechter.

Dieser Effekt ist mit zufälligen Fehlern bei der Intensitätsmessung nicht zu deuten. Offenbar spielen hier systematische Fehler eine Rolle, z. B. die E x t i n k t i o n, was im Hinblick auf das ideale Aussehen der Kristalle durchaus zu erwarten wäre. In den späteren Verfeinerungsstadien der Strukturbestimmung wurde versucht, den Einfluß der sekundären Extinktion, der besonders bei starken, niedrig indizierten Reflexen eine Rolle spielen kann, durch Vergleich der berechneten Intensitäten $I_{ber.}$ mit den beobachteten $I_{beob.}$ zu erfassen. Der sekundäre Extinktionskoeffizient g ergibt sich nach JAMES und Mitarbeitern [31), 32)] sowie BRAGG und WEST [33)] aus der Beziehung: $I_{beob.} = I_{ber.}\mu / (\mu + g \cdot I_{ber.})$. Indessen

zeigten die in Frage kommenden niedrig indizierten Reflexe keinen eindeutigen Gang; die beobachteten Strukturdaten lagen teils über, teils unter den berechneten. Lediglich bei (4 0 0) kann mit einiger Sicherheit von einem eindeutigen Einfluß der sek. Extinktion die Rede sein; mit diesem Reflex als einzigem Anhaltspunkt ließ sich jedoch ein sinnvoller g-Wert nicht errechnen. Die andere Möglichkeit, daß vielleicht eine Verfälschung der beobachteten Intensitäten durch primäre Extinktion vorliegen könnte [33), 34)], wurde wegen des komplexen Charakters dieses Problems nicht näher untersucht.

Aus den angeführten Gründen wurde von einer Berücksichtigung der Absorption überhaupt Abstand genommen. Die f_A-Werte wurden als für alle Reflexe konstant angesehen und in den Absolutierungsfaktor I_o miteinbezogen. I_o wird ebenso wie der Temperaturfaktor zunächst vernachlässigt und erst später ermittelt.

3,2.) Patterson-Synthesen.

3,21.) Methodik.

Für eine erste Patterson-Synthese in der Projektion (h k 0) lagen die relativen, photometrisch bestimmten Intensitäten $_{rel.}I_{hk0}$ vor. Da der Temperaturfaktor zunächst nicht bekannt war, wurden zur Anschärfung der Patterson-Maxima die mittleren Atomformfaktoren $\overline{{}^{n}f_{hkl}}^{2}$, die Quadrate der gewogenen Mittel aus den Atomformamplituden $^{n}f_{hkl}$ verwendet:

$$|^{emp.}F_{hk0}|^2 = {}_{rel.}I_{hk0} / f_{PL} \cdot \overline{{}^{n}f_{hk0}}^{2}.$$

Wie im einzelnen nicht näher abgeleitet werden soll, lautet in (h k 0) der entsprechende Ansatz für die Patterson-Reihe:

$$P(u,v) = \sum_{0}^{h} \sum_{0}^{k} \alpha \cdot |^{emp.}_{rel.}F_{hk0}|^2 \cdot \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv ,$$

wobei $\alpha = 1$ für $h \neq 0$ und $k \neq 0$, $\alpha = 1/2$ für $h = 0$ oder $k = 0$, $\alpha = 1/4$ für $h = k = 0$. Die Berechnung erfolgte für ein Viertel der orthogonalen Projektionsfläche mit den in Sechzigstel unterteilten Kantenlängen $a_1 \cdot \sin \alpha_2 = 14{,}28$ Å und $a_2 = 12{,}63$ Å, wodurch das Auflösungsvermögen pro Unterteilungseinheit 0,24 Å in u bzw. 0,21 Å in v betrug. Hierzu wurde die Doppelsumme nach dem Zweitabellenverfahren zerlegt:

$P(u,v) = \sum_k A_k \cdot \cos 2\pi kv$, $A_k = \sum_h \alpha \cdot \left|{}^{emp.}_{rel.}F_{hk0}\right|^2 \cdot \cos 2\pi hu$.

Die Summationen wurden mit einer elektrischen Rechenmaschine vorgenommen. Die resultierenden P(u,v)-Zahlenwerte wurden in einem Höhenliniendiagramm (Abb. 3) graphisch dargestellt.

Abb. 3. Patterson-Diagramm P(u,v)

Sämtliche Maxima beginnen mit der gleichen Höhenlinie. Das starke Maximum (a) im Nullpunkt ist weggelassen.

Infolge Verwendung relativer Intensitäten und Fortlassung des nicht bekannten $\left|{}^{emp.}_{rel.}F_{000}\right|^2$ zeigen die Höhen der Patterson-Maxima keine absoluten Werte. Bei allen 3 Patterson-Diagrammen wurden die Bezeichnungen der beobachteten Maxima entsprechend den Angaben der Tabelle 7 miteingezeichnet. Außerdem erfolgte eine Markierung der theoretisch zu erwartenden Maximazentren durch 2- u. 3zählige Einfach- und Doppelkreuze, entsprechend den rohen Bewichtungen 2 , 3 , 4 und 6 ; diese theoretischen Patterson-Maxima wurden nach Abschluß der Patterson-Deutungen aus den eruierten vorläufigen Parameterwerten der Chloratome und Benzolringschwerpunkte errechnet.

In der Projektion (h 0 l) standen nur rohe Intensitätsdaten zur Verfügung, die aber als ausreichend anzusehen waren für eine orientierende Berechnung der Patterson-Reihe:

$$P(u,w) = \sum_l A_l \cdot \cos 2\pi lw - \sum_l B_l \cdot \sin 2\pi lw ,$$

wobei $A_l = \sum_h \alpha \left(|F_{h0l}|^2 + |F_{\bar{h}0l}|^2 \right) \cdot \cos 2\pi hu$

und $B_l = \sum_h \alpha \left(|F_{h0l}|^2 - |F_{\bar{h}0l}|^2 \right) \cdot \sin 2\pi hu .$

Die praktische Durchführung der Summationen erfolgte mit Hilfe der mechanischen Analogierechenmaschine nach HOPPE-PANNKE[35]. Die gewinkelte Projektionsfläche mit den Kantenlängen a_1 = 14,36Å und a_3 = 6,05Å war in Achtundvierzigstel (u) bzw. Vierundzwanzigstel (w) unterteilt; Auflösungsvermögen pro Unterteilungseinheit: 0,30 Å (u) bzw. 0,25 Å (w)

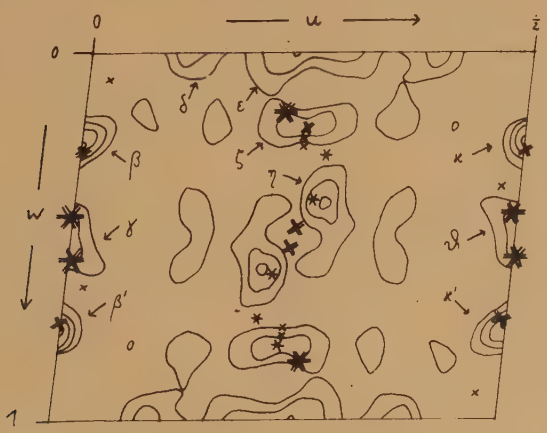


Abb. 4. Patterson-Diagramm P(u,w)

Sämtliche Maxima beginnen mit der gleichen Höhenlinie. Das starke Maximum (α) im Nullpunkt ist weggelassen.

Analog erfolgte mit Hilfe des Synthetisators von HOPPE-PANNKE[35] in der Projektion (0 k l) die Berechnung der Reihe:

$$P(v,w) = \sum_l A_l \cdot \cos 2\pi lu , \qquad A_l = \sum_k \alpha \left| {}^{emp.}_{rel.} F_{0kl} \right|^2 \cdot \cos 2\pi kv .$$

In der orthogonalen Projektionsfläche waren die beiden Kanten $a_2 = 12{,}63$ Å und $a_3 \cdot \sin\alpha_2 = 6{,}02$ Å in Achtundvierzigstel unterteilt; Auflösungsvermögen pro Unterteilungseinheit: 0,26 Å (v) bzw. 0,13 Å (w). Wegen der Symmetrieverhältnisse genügte die Berechnung der Viertelzelle $0 \leq v,w \leq \frac{1}{2}$ (Abb. 5).

Abb. 5. Patterson-Diagramm P(v,w)

Sämtliche Maxima beginnen mit der gleichen Höhenlinie. Das starke Maximum A im Nullpunkt ist nur angedeutet.

3;22.) Deutungen der Patterson-Diagramme.

Die beobachteten Patterson-Maxima sind zunächst nicht eindeutig irgendwelchen Abstandsvektoren zuzuordnen. Läßt man die Frage der Vorzeichen und Translationen einstweilen offen, so ergeben sich für 2 Atome mit den Ordnungszahlen N_i, N_j die folgenden Abstandsvektoren (Tabelle 6), deren Bezugsbuchstaben mit den von HALLA u. MARK [34] benutzten identisch sind. Von den dort aufgeführten Ebenengruppen ist hier C_{2v}^{II} zutreffend bzw. für die S^2(Patterson)-Reihe C_{2v}^{I}. Nicht berücksichtigt wurden geringere Zähligkeiten als 4, da dem entsprechende spezielle Punktlagen aus den bereits erörterten Gründen nicht in Betracht gezogen wurden.

Tabelle 6. Theoretische Abstandsvektoren

Zeile	Gewicht (theoret. Höhe)	u	v	w	Bezugs-buchstabe
1	$2N_i^2$ bzw. $2N_j^2$	0	0	0	a
2	N_i^2 bzw. N_j^2	2x	2y	2z	i
3	$2N_i^2$ bzw. $2N_j^2$	$\frac{1}{2}$ - 2x	$\frac{1}{2}$	2z	f
4	$2N_i^2$ bzw. $2N_j^2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ - 2y	0	h
5	$2N_iN_j$	Δx	Δy	Δz	i
6	$2N_iN_j$	Σx	Σy	Σz	i
7	$2N_iN_j$	$\frac{1}{2} - \Sigma x$	$\frac{1}{2} - \Delta y$	Σz	i
8	$2N_iN_j$	$\frac{1}{2} - \Delta x$	$\frac{1}{2} - \Sigma y$	Δz	i

$\Delta x = \pm(x_i - x_j)$, $\Sigma x = \pm(x_i + x_j)$, $\Delta y = \pm(y_i - y_j)$, $\Sigma y = \pm(y_i + y_j)$.

Relativ einfach erscheint die Bestimmung der x_{Cl}-Parameter aus der Projektion (h k 0). Die gefundenen Patterson-Maxima in P(u,v), die mit ihren Hauptwerten $0 \leq u,v \leq 0{,}50$ in Tabelle 7 aufgeführt sind, erscheinen in Reihen parallel zur v-Achse mit u = 0, 0,22 bis 0,28, 0,50 usw. (vgl. Abb. 3). Wenn man annimmt, daß zumindest die am stärksten streuenden Chloratome an der Besetzung dieser Maxima mitbeteiligt sind, läßt sich die Anzahl der möglichen x_{Cl}-Parameter beträchtlich einschränken. Die Zuordnung zum Bezugsbuchstaben i aus Zeile 2 der Tabelle 6 ergibt z.B. 2x = 0, 0,22 bis 0,28, 0,50 ... ; eine weitere Einengung liefert Bezugsbuchstabe f (Zeile 3), da für v = 0,50 nur 2 Maxima vorhanden sind, (u; v) = (0; 0,50) und (0,23; 0,50), folgt 2x = 0;27, 0,50, 0,73 ..., also x = 0,135, 0,25, 0,365 und so weiter. Nun folgt aus der allgemeinen Punktlagenbeziehung 4(e), Seite 12, daß x = 0,135 und 0,365 einander entsprechen, bei der Zurückrechnung der Strukturamplituden ergeben sie (allenfalls bis auf die Vorzeichen) identische Werte. Also bleibt nur die Wahl zwischen

$x = 0{,}135$ und $x = 0{,}25$. Wegen der größeren Höhe des Maximums j gegenüber d (Tabelle 7) erscheint $x = 0{,}135$ wahrscheinlicher; außerdem würde $x = 0{,}25$ keine Erklärung der Maxima e, f, g, h und i liefern.

Tabelle 7 - Beobachtete Patterson-Maxima

Maxi-mum	Höhe, beob.	u	v	Maxi-mum	Höhe, beob.	u	w	Maxi-mum	Höhe, beob.	v	w
a	152	0,00	0,00	α	152	0,00	0,00	A	152	0,00	0,00
b	74	00	18	β	40	00	25	B	35	02	35
c	37	00	32	γ	27	00	50	C	40	07	18
d	39	00	50	δ	32	22	00	D	34	10	36
e	30	23	00	ε	31	28	00	E	35	12	00
f	36	27	08	ζ	29	25	21	F	54	19	17
g	37	25	21	η	33	28	42	G	62	19	50
h	37	23	31	ϑ	27	50	50	H	42	23	00
i	36	27	40	$\varkappa$	40	50	25	I	52	29	22
j	62	23	50	λ	152	50	00	J	30	35	38
k	54	50	10					K	67	38	00
l	51	50	25					L	37	43	44
m	77	50	41					M	40	50	38
								N	49	50	24
								O	17	40	23
								P	5	50	00

Die Folgerung $x = 0{,}135$ bietet nun die Grundlage für die Durchführung einer „gemischten Patterson-Analyse", für die als verschärfte Bedingung gelten soll, daß der Voraussetzung $x = 0{,}135$ nur die beiden Chloratome Cl_1 und Cl_2 unterworfen sein sollen. Gleichgültig, ob $x_{Cl_1} = -x_{Cl_2}$ (Schrägstellung des Moleküls zur y-Achse) oder $x_{Cl_1} = +x_{Cl_2}$ (Lage des Moleküls parallel zur y-Richtung), und unabhängig davon, wie die übrigen 13 Atome irgendwo zwischen den beiden Chloratomen liegen, bringt die rechnerisch durchgeführte „doppelt gemischte Patterson-Analyse" aufschlußreiche Resultate.

Qualitative Überlegungen (Verschiebungen zweier Patterson-Diagramme gegeneinander) führten zur Wahl des Translationsvektors $\Delta u = 0{,}23$, $\Delta v = 0{,}50$. Zweimalige rechnerische Anwendung dieser Translation führte von der ursprünglichen Patterson-Funktion $P(u,v)$ zu der doppelt gemischten Patterson-Funktion $P^{++}(u,v) = P(u,v) + 2P(u+\Delta u,\ v+\Delta v) + P(u+2\Delta u,\ v+2\Delta v)$.

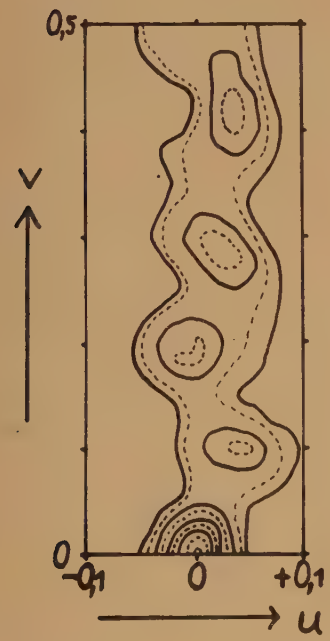


Abb. 6. $P^{++}(u,v)$
Gemischtes Patterson-Diagramm

Die erhaltenen Zahlenwerte sind als Höhenliniendiagramm in Abb. 6 graphisch dargestellt. Die deutliche Maxima-Anhäufung bei $u = 0$, beiderseits begrenzt von tiefen Tälern, läßt eine schräge Molekülaufstellung auf jeden Fall ausschließen. Vielmehr entspricht das gefundene Diagramm einem theoretischen Bild, das man bei Molekülaufstellung parallel y mit $x_{Cl_1} = + x_{Cl_2}$ erhält.

Das Resultat der gemischten Patterson-Analyse kann als ein Hinweis für die annähernde Richtigkeit der x-Parameter (enthalten in der gewählten Komponente Δu des Translationsvektors) und für die Molekülaufstellung parallel y gewertet werden. Weitergehende Rückschlüsse, z.B. auf die y-Parameter, lassen sich wegen der Überlappungen im gemischten Patterson-Diagramm nicht

mit Sicherheit ziehen. Lediglich das auffallend starke Maximum b (Tabelle 7) ist durch die gemischte Patterson-Analyse deutlich hervorgehoben worden, während die schwächeren Maxima c und d noch mehr verflacht wurden. Mit größter Wahrscheinlichkeit ist daher anzunehmen, daß b einen für die Struktur charakteristischen Chlor - Chlor-Vektor repräsentiert und dem Bezugsbuchstaben i aus Zeile 5 der Tabelle 6 zuzuordnen ist, dargestellt durch das Tripel $(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \triangleq (u, v, w)$. Von den 3 Komponenten dieses Tripels ist lediglich die erste ($\Delta x = u = 0$) eindeutig bekannt und - auf Grund der gemischten Patterson-Analyse - als gesichert anzusehen. Bei der zweiten Komponente ist Mehrdeutigkeit zu beachten; neben dem Hauptwert $v = 0{,}18$ kommen wegen der Symmetrieverhältnisse der Patterson-Funktion auch die Werte aus dem nächsten Quadranten ($v = 0{,}82$), dem übernächsten Quadranten ($v = 1{,}18$) usw. in Frage. Nun läßt sich indessen zeigen, daß die Werte $v > 1$ ebenso wie die Werte $w > 1$ auszuschließen sind, da sich Cl_1 und Cl_2 oder die zwischen ihnen aufgespannten Moleküle wegen ihrer annähernd gleichen x-Parameter gegenseitig behindern würden. Für beliebige Werte $0 < w < 1$ läßt sich ferner errechnen, daß $v = 0{,}18$ sterisch nicht vertretbar ist, da dem entsprechende intramolekulare $Cl_1 - Cl_2$-Abstände zu kurz (2,27 - 6,46 Å) und die dazugehörigen Valenzwinkel $Cl_1 - N - Cl_2$ zu klein (22,0 - 65,5°) ausfielen.

Für die Ermittlung der dritten Komponente standen aus der Patterson-Projektion (h 0 l) 3 Maxima zur Verfügung: α, β und γ (Tabelle 7), die auch in der Projektion (0 k l) als E, F und G auftreten. Unter Zugrundelegung theoretischer Abstandswerte aus der Literatur, nämlich $C_{ar} - C_{ar} = 1{,}40 \pm 0{,}02$ Å [36], $C - N = 1{,}47 \pm 0{,}02$ Å [37] und $C_{ar} - Cl = 1{,}70 \pm 0{,}03$ Å [38], [39], C_{ar} = aromatisch gebundenes Kohlenstoffatom, ergibt sich für einen Schenkel des Moleküls die Länge $Cl - N = 5{,}97 \pm 0{,}09$ Å. Ausgehend von diesem Wert wurden für sämtliche möglichen w-Werte (Hauptwerte 0, 0,25 u. 0,50 sowie die Werte aus dem Nachbarquadranten 0,75 u. 1,00) die sich ergebenden intramolekularen $Cl_1 - Cl_2$-Abstände und Valenzwinkel sowie die entsprechenden nächsten intermolekularen $Cl_1 - Cl_2$-Abstände berechnet und in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Zusammenstellung der auf Grund der Patterson-Synthesen möglichen Chlor-Chlor-Abstände u. Valenzwinkel

Zeile	Δx	Δy	Δz	beobachtete Patterson-Maxima	Cl - Cl-Abstände intra-mol.	Cl - Cl-Abstände inter-mol.	Valenz-winkel
1	0,00	0,82	0,00	b, α, $\approx$E	10,36	2,27	$120,3 \mp 3,0^\circ$
2	0,00	0,82	0,25	b, ß, $\approx$F	10,46	2,72	$122,4 \mp 3,1^\circ$
3	0,00	0,82	0,50	b, γ, G	10,78	3,76	$129,1 \mp 3,6^\circ$
4	0,00	0,82	0,75	b, ß, $\approx$F	11,29	2,72	$142,0 \mp 5,0^\circ$
5	0,00	0,82	1,00	b, α, $\approx$E	11,99	2,27	imaginär

Der für den intermolekularen Chlor-Chlor-Abstand bekannte Literaturwert [40] von 3,5 - 4,0 Å wird nur von $\Delta z = 0,50$ (Zeile 3 der Tabelle 8) erfüllt; außerdem wird dieses Resultat durch das P(v,w)-Maximum G (Tabelle 7) besser gestützt, als es die anderen Möglichkeiten durch die weniger gut übereinstimmenden P(v,w)-Maxima E und F werden. Mit dem auf diese Weise ermittelten und mit größter Wahrscheinlichkeit als richtig anzusehenden Tripel $(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \triangleq (u, v, w) = (0,00 , 0,82 , 0,50)$ lassen sich jetzt durch Kombination der Tabelle 7 mit Tabelle 6 (bes. Zeilen 3, 4, 7 u. 8) Zuordnungen finden, mit deren Hilfe vorläufige Cl_1- und Cl_2-Parameter aufgestellt werden können.

Auf diese Weise gelang es in allen 3 Patterson-Projektionen, etwas mehr als die Hälfte aller beobachteten Maxima zu deuten. Eine erhebliche Anzahl Maxima ließ sich indessen nicht erklären oder zumindest - wenn man die beobachteten Höhen der Maxima mit ihren theoretischen Gewichten vergleicht - nicht quantitativ deuten. Hier zeigen sich die G r e n z e n der S c h w e r a t o m m e t h o d e . Das Chloratom (Ordnungszahl 17) unterscheidet sich in seinem Streubeitrag nicht deutlich genug von den leichteren Atomen Stickstoff und Kohlenstoff (7 und 6), wenn diese auf Grund symmetrischer Konfigurationen (z. B. Kohlenstoff im Benzolring) „Koinzidenzmaxima" hervorrufen. Als Streubeiträge (mit Angabe des Gewichtes) kommen außer Cl - Cl (289) noch in Frage: Cl - N (119), Cl - C (102),

N - N (49), C - C (36) sowie besonders Koinzidenzen paralleler Benzolringe (216). Letztere lassen sich, wie im einzelnen nicht näher abgeleitet werden soll, nach Tabelle 6 durch die Schwerpunktskoordinaten x_A, y_A, z_A bzw. x_B, y_B, z_B der Benzolringe A (zwischen Cl_1 und N) und B (zwischen N und Cl_2) angenähert erklären; sie erscheinen umso schärfer, je genauer die Ringe parallel stehen.

Außerdem können sich noch andere Vektoren mit angenähert gleicher Länge und paralleler Richtung gegenseitig aufsummieren und dadurch Koinzidenzmaxima mit vergleichbaren oder sogar höheren Gewichten als die Chlor - Chlor-Vektoren hervorrufen. Dies gilt insoesondere von den in Zeile 5 der Tabelle 6 aufgeführten, die intramolekularen Abstände repräsentierenden i-Vektoren in allen 3 Projektionen sowie (wegen der annähernd gleichen x-Parameter) in der (u,v)-Projektion von den in Zeile 7 der Tabelle 6 aufgeführten i-Vektoren: Mit den Bezeichnungen der Abb. 11 (endgültige Molekülaufstellung) koinzidiert z. B. $Cl_1 - C_4$ (Gewicht 102) angenähert mit $C_1 - N$ (42), $C_5 - C_6$, $C_2 - C_3$, $C_1 - C_6$', $C_3 - C_4$' (jeweils 36) und ruft ein Koinzidenzmaximum mit dem Gewicht 288 hervor. $Cl_1 - C_3$ fällt mit $Cl_2 - C_3$' sowie 8 schwächeren N - C- und C - C-Vektoren zusammen und ergibt ein Koinzidenzmaximum mit dem Gewicht 504. Analog werden durch Koinzidenz die folgenden, ursprünglich mit dem Gewicht 102 behafteten Vektoren verstärkt: $Cl_1 - C_5$, $Cl_2 - C_4$' u. $Cl_2 - C_5$' auf 288; $Cl_1 - C_2$ und $Cl_2 - C_1$' auf 216; $Cl_2 - C_2$' auf 174; $Cl_1 - C_6$ und $Cl_2 - C_6$' auf 144. Daraus folgt, daß sich die Chlor - Chlor-Vektoren im Patterson-Diagramm nicht deutlich genug von anderen, für schwächer gehaltenen Vektoren unterscheiden; die Auflösung einer solchen Struktur allein nach der Patterson-Methode wäre daher nicht als eindeutig und sicher anzusehen.

3,23.) Vorläufige Molekülaufstellung.

Als Ergebnis der Patterson-Deutungen kann mit ziemlicher Sicherheit gefolgert werden, daß die Moleküle in Schichten parallel zur y,z-Ebene mit Schichtabständen von 3,3 - 3,9 Å angeordnet sind. Einige charakteristische Patterson-Maxima

in allen 3 Projektionen führen zu der Annahme, daß der intramolekulare Cl_1 - Cl_2-Abstand 10,78 Å, der kürzeste intermolekulare Chlor - Chlor-Abstand 3,76 Å und der Valenzwinkel Cl_1 - N - Cl_2 129,1 ± 3,6° betragen. Weitergehende Rückschlüsse auf die y- u. z-Parameter lassen sich aus den Patterson-Diagrammen nicht mit absoluter Sicherheit ziehen, jedoch können mit den in Tabelle 9 zusammengestellten Parametern der Atome Cl_1, Cl_2 und N sowie der Schwerpunkte der Benzolringe A u. B sämtliche Patterson-Maxima hinreichend erklärt werden.

Tabelle 9. Vorläufige rohe Parameterwerte auf Grund von Patterson-Deutungen

Parameter	Cl_1	A	N	B	Cl_2
x	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135
y	0,13	0,36	0,57	0,75	0,95
z	0,85	0,90	0,94	0,66	0,35

Die gefundenen vorläufigen Parameter sind optimale Lösungen des Problems der Patterson-Deutung, können aber nicht notwendig als eindeutig oder bewiesen gelten. Umgekehrt liefern die gefundenen Koordinaten (u,v,w) der Patterson-Maxima allenfalls notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen für die Richtigkeit der eruierten Atomkoordinaten (x,y,z). Zur Überprüfung der vorläufigen Ergebnisse und insbesondere zur Ermittlung der Feinstruktur beider Benzolringe bedarf es daher anderer Methoden.

3,3.) Fourier-Synthesen.

3,31.) Methodik.

In einem früheren Stadium der Arbeit war bereits erfolglos versucht worden, mittels „t r i a l a n d e r r o r" die allein aus einer Patterson-Synthese P(u,v) ohne Zuhilfenahme anderer Projektionen eruierten Chlorparametervorschläge zu bestätigen. Die mit den jeweiligen Deutungen vorgenommenen

Rückrechnungen erbrachten jedoch keine auch nur angenäherte Übereinstimmung zwischen berechneten und empirischen Strukturamplituden. Da unter diesen Umständen nicht zu erwarten war, daß man zumindest die Chlorlagen als ungefähr richtig und damit das Phasenproblem (in der vorliegenden Raumgruppe auf die Wahl des Vorzeichens beschränkt) wenigstens für einen Teil der Reflexe als gelöst betrachten konnte, war von der Berechnung einer Fourier-Synthese $\varrho(x,y)$ seinerzeit Abstand genommen worden.

Die nunmehr nachzuprüfenden vorläufigen Parameter (Tabelle 9) erscheinen allein schon deshalb recht zuverlässig, weil sie durch 3 zweidimensionale Patterson-Synthesen gestützt werden. Um zusätzliche Hinweise für die Richtigkeit der angenommenen vorläufigen Parameter zu erhalten, wurden die e i n d i m e n s i o n a l e n Fourier-Synthesen in (0 k 0) und (0 0 l) berechnet. Hierbei wurden z.B. die linearen Elektronendichteverteilungen $\varrho(y) = \frac{1}{2a_2} \cdot \sum_k F_{0k0} \cdot \cos 2\pi ky$ für 3 beobachtete stärkere (0 k 0)-Reflexe (k = 2, 4, 10) ohne jegliche Voraussetzungen (Patterson-Resultate oder dgl.) mit sämtlichen Vorzeichenkombinationen (8 Möglichkeiten) berechnet. Unter Berücksichtigung der aus den Punktlagenbeziehungen I - IV sich ergebenden Überlappungsmöglichkeiten (Beschränkung auf eine viertel Zellkante) lassen sich bei Unterteilung in Fünfzehntel (Auflösungsvermögen pro Unterteilungseinheit 0,21 Å) die im Patterson-Verfahren ermittelten y_{Cl}-Parameter bestätigen. Analog zeigten die mit 4 beobachteten (0 0 l)-Reflexen bei sämtlichen 16 Vorzeichenkombinationen berechneten eindimensionalen $\varrho(z)$-Synthesen, daß die aus Patterson-Deutungen getroffene Wahl der z_{Cl}-Parameter auch hinsichtlich der Elektronendichteverteilungsmöglichkeiten vertretbar ist.

In der Serie (h 0 0) standen die gemessenen Intensitäten von 6 beobachteten Reflexen (h = 2, 4, 6, 8, 10, 14) zur Verfügung. Von der Berechnung eindimensionaler $\varrho(x)$-Synthesen mit sämtlichen Vorzeichenkombinationsmöglichkeiten ($2^6 = 64$) wurde abgesehen, da einerseits die aus den Patterson-Synthesen ermittelten x-Parameter als zuverlässig anzusehen sind, andererseits aber auch die übergroße Intensität des Reflexes (4 0 0)

keine anderen Deutungen zuläßt - abgesehen von den auf S. 21 ausgeschlossenen Trivialfällen. Die mit den Chlor-Phasen berechnete $\varrho(x)$-Synthese zeigt eine starke Elektronendichteverteilung um $x = 0{,}135$, gibt aber zunächst keine weiteren Aufschlüsse über die Verteilung der übrigen, neben Chlor auftretenden Atome Kohlenstoff und Stickstoff. Durch Subtraktion der Chlorstreubeiträge und Vergleich mit den empirischen Amplituden wurde nun versucht, Hinweise für die Verteilung der Kohlenstoffatome und damit für die Verdrehung der Benzolringe A und B relativ zur Molekülebene (parallel y,z) zu erhalten. Solche eindimensionalen Fourier - D i f f e r e n z - s y n t h e s e n , die auch in den Serien (0k0) und (00l) zusätzlich berechnet wurden, führten auf Ringverdrehungen von $+24{,}5^{\circ}$ (A) bzw. $-21{,}0^{\circ}$ (B) als wahrscheinlichste Werte, die mit früheren Annahmen (25°) auf Grund von „trial and error" in (h00) verhältnismäßig gut übereinstimmen. Nimmt man an, daß die Benzolringe reguläre Sechsecke mit den Kantenlängen 1,40 Å bilden, so sind nunmehr die Voraussetzungen für die Konstruktion eines Molekülmodells, für dessen räumliche Anordnung und damit für die Aufstellung eines vorläufigen Parametersatzes (vgl. Tabelle 10, Anhang S. 59) gegeben.

Eine Rückrechnung mit diesen Parametern ergibt, wenigstens für die stärkeren Reflexe mit vorherrschenden Chlor-Streubeiträgen, befriedigende Übereinstimmung. Man darf wohl annehmen, daß die S c h w e r a t o m m e t h o d e , der bei den Patterson-Deutungen erhebliche Grenzen gesetzt waren, im Falle der Fourier-Synthesen bessere Dienste leisten wird. In der Praxis bedeutet dies, daß man für die Phasen (Vorzeichen) von Strukturamplituden stärkerer Reflexe mit überwiegenden Chlor-Streubeiträgen (unter der Voraussetzung richtiger Chlorlagen) die Chlorphasen einsetzt, mit einer solchen begrenzten Anzahl Fourier-Koeffizienten eine entsprechende Synthese rechnet und aus der sich ergebenden Elektronendichtenverteilung im Höhenliniendiagramm Rückschlüsse auf eine Plazierung der leichteren Atome Kohlenstoff und Stickstoff, gleichzeitig aber auch auf eine Verbesserung der Chlorlagen zieht. Mit einem auf diese Weise verbesserten Parametersatz wird erneut zurückgerechnet, wobei weitere Phasen als sicher erscheinen und in die nächste Synthese miteinbezogen werden. Die sukzessive Berech-

nung von Fourier-Synthesen mit wachsender Gliederzahl bis zur Berücksichtigung sämtlicher Glieder (Amplituden aller beobachteten Reflexe) geht dann Hand in Hand mit einer immer besseren Auflösung der erhaltenen Elektronendichtendiagramme und bewirkt gleichsam ein „Schärferstellen" des Bildes.

Für die Berechnung zweidimensionaler Fourier-Synthesen ergaben sich aus den experimentell bestimmten Intensitäten aller in den orthogonalen Projektionen (hk0) und (0kl) beobachteten Reflexe die empirischen Strukturamplituden $^{emp.}F = \pm\sqrt{I / I_o \cdot f_{PL}}$, die als Fourier-Koeffizienten dienten, wobei der Temperaturfaktor absichtlich nicht eliminiert wurde, um Konvergenz der Fourier-Summation zu erzielen. Wie bei den Patterson-Synthesen wurden die Summationen mit dem Synthetisator von HOPPE-PANNKE [35] nach dem Zweitabellenverfahren durchgeführt:

$$\varrho(x,y) = \sum_h A_h \cdot \cos 2\pi hx - \sum_h B_h \cdot \sin 2\pi hx \text{ , wobei}$$

$$A_h = \frac{1}{f} \cdot \sum_k \beta \cdot F_{hk0} \cdot \cos 2\pi ky \quad \text{für } h+k = 2m \quad \text{(gerade)},$$

$$B_h = \frac{1}{f} \cdot \sum_k \beta \cdot F_{hk0} \cdot \sin 2\pi ky \quad \text{für } h+k = 2m+1 \quad \text{(ungerade)};$$

$\beta = 1$ für $h,k \neq 0$, $\beta = 1/2$ für $h = 0$ oder $k = 0$, $\beta = 1/4$ für $h = k = 0$; Projektionsfläche $f = a_2 \cdot a_1 \cdot \sin\alpha_2 = 180{,}36\ \text{Å}^2$.

Analog ist:

$$\varrho(y,z) = \sum_l A_l \cdot \cos 2\pi lz - \sum_l B_l \cdot \sin 2\pi lz \text{ , wobei}$$

$$A_l = \frac{1}{f} \cdot \sum_k \beta \cdot F_{0kl} \cdot \cos 2\pi ky \quad \text{für } k = 2m \text{ (gerade)} \quad \text{und}$$

$$B_l = \frac{1}{f} \cdot \sum_k \beta \cdot F_{0kl} \cdot \sin 2\pi ky \quad \text{für } k = 2m+1 \quad \text{(ungerade)};$$

$\beta = 1$ für $k,l \neq 0$, $\beta = 1/2$ für $k = 0$ oder $l = 0$, $\beta = 1/4$ für $k = l = 0$; $f = a_2 \cdot a_3 \cdot \sin\alpha_2 = 76{,}03\ \text{Å}^2$.

Für eine erste, orientierende Fourier-Synthese in (hk0), die wegen der Symmetrieverhältnisse nur für die Viertelzelle $0 \leqslant x \leqslant \frac{1}{4}$ berechnet zu werden brauchte, wurden die 34 stärksten Reflexe mit überwiegenden Chlor-Streubeiträgen herangezogen. Ein Vergleich zwischen empirischen und berechneten Strukturamplituden ergab einen Zuverlässigkeitsindex von $R = 31\%$. Eine solche Übereinstimmung vor Beginn der eigentlichen

Verfeinerungen läßt wohl ziemlich sicher auf recht genaue Chlorlagen und richtig gewählte Phasen schließen. Tatsächlich zeigt das erhaltene Höhenliniendiagramm (Abb. 7), in das die vorläufige Molekülaufstellung miteingezeichnet wurde, nicht nur starke Elektronendichtemaxima an den beiden von Chloratomen besetzten Plätzen, sondern gibt auch zusätzliche Informationen über die Stellungen der Benzolringe und nicht zuletzt über eine verbesserte Plazierung des Stickstoffatoms.

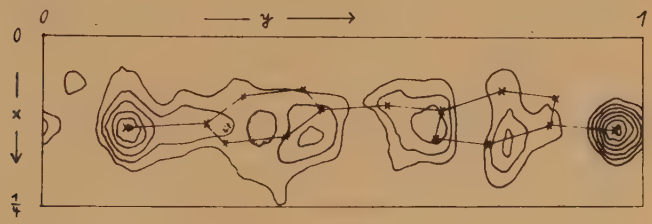


Abb. 7. Erstes Fourier-Diagramm (hk0) u. vorläufige Molekülaufstellung

3,32.) Progressive Verfeinerungen.

Im ersten Stadium der Verfeinerungen gilt es, im Verlauf der (bei wachsender Phasenkenntnis mit steigenden Gliederzahlen berechneten) sukzessiven Fourier-Synthesen durch geeignete Auswertung der erhaltenen Elektronendichtemaxima Parameter zu ermitteln, die gegenüber den vor der jeweiligen Synthese angenommenen Parameterwerten eine Verbesserung in Richtung auf einen kleiner werdenden Zuverlässigkeitsindex enthalten. In dieser Hinsicht optimal sind die Koordinaten der Elektronendichtengipfelpunkte, die nach dem P a r a b e l - Verfahren bestimmt wurden: e_M sei der beobachtete Maximalwert der Elektronendichte mit der Koordinate x_M (bei eindimensionaler Betrachtung), e_1 und e_2 die beiden Nachbarwerte der Elektronendichten mit den entsprechenden Koordinaten x_1 und x_2, wobei $x_1 < x_M < x_2$. Legt man durch die drei Punkte (x_1,e_1), (x_M,e_M)

und (x_2, e_2) eine Parabel, dann erhält man mit Hilfe der beiden Differenzenquotienten die x-Koordinate ihres Scheitelpunktes:

$$x_S = \frac{(x_1 + x_M)}{2} + \frac{(x_2 - x_1)}{2} \cdot \frac{(e_M - e_1)}{(e_M - e_1) + (e_M - e_2)}$$

Analog wird ein Elektronendichtengipfel im zweidimensionalen Diagramm durch 2 sich kreuzende Parabeln angenähert. Das Verfahren versagt dann, wenn die Koordinaten zweier Atome in der Projektion nahezu gleich groß sind und ihre Maxima dadurch verschmelzen. Für den Fall zweier gleich schwerer Atome (z.B. Kohlenstoff) mit den zu bestimmenden Koordinaten x_1 und x_2, die zu einem Maximum in $(x_1 + x_2)/2$ verschmelzen, wurde eine analytische Lösung ausgearbeitet: Jedes Atom für sich bildet einen Elektronendichtenhügel mit parabelförmigem Aufriß, $e = e_C - k \cdot (x - x_1)^2$ bzw. $e = e_C - k \cdot (x - x_2)^2$, wobei e und x Variable sind, e_C und k dagegen Konstanten, die für die betreffende Atomsorte (hier C) charakteristisch sind und aus einigen Maxima gut aufgelöster C-Atome durch Mittelwertsbildung bestimmt wurden. Die Verschmelzung ergibt einen gleichfalls parabelförmigen Hügel : $e = 2e_C - 2k \left[(x_1 - x_2)/2 \right]^2 - 2k \left[x - (x_1 + x_2)/2 \right]^2$, in dessen Scheitelpunkt $x - (x_1 + x_2)/2 = 0$ und $e = e_M$ werden; aus den bestimmbaren Größen e_M und $x_S = (x_1 + x_2)/2$ und den bekannten Größen e_C und k lassen sich über $(x_1 - x_2)/2 = \sqrt{(2e_C - e_M)/2k}$ schließlich x_1 und x_2 ermitteln.

Während bei nichtzentrosymmetrischen Strukturen Parameterveränderungen, selbst geringfügige und an leichteren Atomen vorgenommene, stets Phasenveränderungen nach sich ziehen, so ist diese Verfeinerungsmöglichkeit im vorliegenden Fall einer zentrosymmetrischen Struktur dann erschöpft, wenn sämtliche Vorzeichen richtig bekannt sind. Weitere Parameterverschiebungen rufen jetzt keine Änderungen in den Phasen (Vorzeichen) der berechneten Strukturamplituden hervor, sondern nur noch in ihren Beträgen, weshalb die experimentellen Fourier-Analysen nicht mehr modifiziert werden können. Nun hat-

ten gemeinsam mit MOOTZ [41] angestellte Überlegungen, den Abbruch**effekt** nach BOOTH [42] durch Berechnung theoretischer Synthesen mit den berechneten Amplituden als Fourier-Koeffizienten zu erfassen, dazu geführt, die Abbruchkorrekturen nicht an den theoretischen, sondern an den experimentellen Parametern anzubringen; dieser „experimentelle Effekt" [41] ist offensichtlich den Betragsdifferenzen zwischen berechneten und experimentellen Strukturamplituden zuzuschreiben. Eine solche Erweiterung der Methode von BOOTH gibt einem also die Möglichkeit in die Hand, auch bei zentrosymmetrischen Strukturen Verfeinerungen über die durch Kenntnis der richtigen Vorzeichen bisher gesetzten Grenzen hinaus fortzuführen.

Ein auf diese Weise erhaltener Parametersatz kann aus zwei Gründen kein endgültiger sein: Erstens wurden nicht dreidimensionale, sondern zweidimensionale Synthesen berechnet, im vorliegenden Falle die Projektionen x,y und y,z; die beiden Projektionen gemeinsamen y-Parameter fallen etwas verschieden aus und müssen in geeigneter Weise (gegebenenfalls unter entsprechender Bewichtung) aufeinander abgestimmt werden. Zweitens wird man nicht umhin können, gewisse plausible Modell**vorstellungen** beizubehalten und gefundene Abweichungen den Intensitätsmeßfehlern zuzuschreiben. Das vorliegende Molekül (vgl. Abb. 11, S. 36) ist z.B. aus 2 strukturell unabhängigen, aber chemisch gleichwertigen Hälften aufgebaut; beide Hälften sind nicht spiegelbildlich, die beiden Benzolringe sind vermutlich ungleich verdreht. Dennoch wird man von gewissen Grundkonzeptionen nicht abgehen können, die Benzolringe als eben und die einander entsprechenden Abstände aus verschiedenen Molekülhälften als gleich annehmen müssen.

Zur Erleichterung der Rechenoperationen mit Abständen (Å) und Raumwinkeln wurden die dimensionslosen Koordinaten (x,y,z) der schiefwinkligen monoklinen Zelle in metrische Koordinaten (r,s,t) einer orthogonalen Zelle gleicher Größe umgerechnet; die entsprechenden Transformationsgleichungen lauten:

$$r = a_1 \cdot (x + z \cdot \frac{a_3}{a_1} \cdot \cos \alpha_2), \qquad s = a_2 \cdot y, \qquad t = a_3 \cdot \sin \alpha_2 \, z .$$

Die in (r,s,t) transformierten experimentellen Parameter wurden gegeneinander abgeglichen, d. h. auf Gleichheit entsprechender Abstände ($Cl_1 - A = B - Cl_2$, $A - N = N - B$) ausgemittelt. Für die Benzolringebenen wurden Ausgleichsebenen berechnet, z.B. für den Ring A mit der Bedingung, daß C_1 und C_4 sowie der Ringschwerpunkt A auf der Verbindungslinie $Cl_1 - N$ liegen und die Summe der Abstandsquadrate der übrigen vier C-Atome von dieser Ausgleichsebene ein Minimum wird; die Lage der 4 C-Atome in dieser Ausgleichsebene ergibt sich aus der Bedingung gleicher Abstände, z.B. wurden C_2 und C_6 rechnerisch durch Schnitt der Kugeln um C_1 und A (Radius 1,40 Å) mit der Ebene ermittelt. Die so konstruierten Molekülmodelle wurden in die Verfeinerungszyklen miteinbezogen und entsprechend den experimentellen Parameterverbesserungen sukzessive „nachgestellt". Erst bei Aufstellung des endgültigen Parametersatzes wurden die Zwangsbedingungen ebener Anordnung und gleicher Abstände bei den experimentell gut bestimmbaren C-Atomen aufgegeben und geringfügige Abweichungen in der Größenordnung von 0,02 Å zugelassen.

3,33.) Endgültige Fourier-Diagramme.

Nach 5 Verfeinerungszyklen wurde in der Projektion (h k 0) unter Berücksichtigung sämtlicher beobachteter Reflexe (121) das in Abb. 8 dargestellte endgültige Fourier-Diagramm erhalten. Die abgebildete Viertelzelle enthält das unter den Punktlagen (S. 12) mit I bezeichnete Molekül.

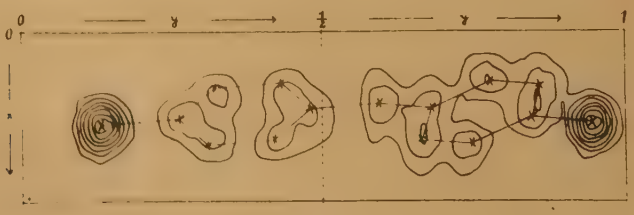


Abb. 8. Endgültiges Fourier-Diagramm (h k 0)

Das mit den gleichen Phasen berechnete theoretische Fourier-Diagramm (Abb. 9) zeigt nur geringfügige Abweichungen in der Lage der Maxima.

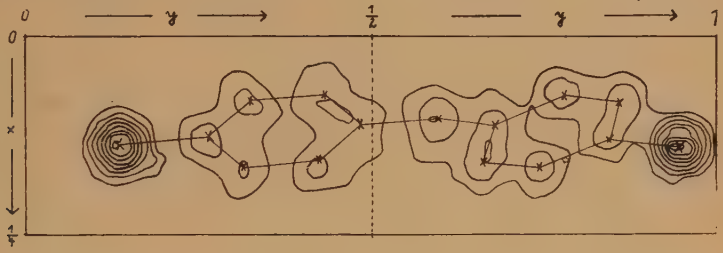


Abb. 9. Theoretisches Fourier-Diagramm (h k 0)

Die in der Projektion (0 k l) auftretenden Überlappungen der Punktlagen I - IV (vgl. S. 12) erschwerten eine Zuordnung der einzelnen, zum Teil verschmolzenen Maxima zu den jeweiligen Atomen. Für das endgültige Fourier-Diagramm (0 k l) brauchte wegen der Symmetrieverhältnisse in dieser Projektion (Spiegelebenen in $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$, Symmetriezentren in $y,z = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ usw.) nur eine Viertelzelle berechnet zu werden (Abb.10). Zur Verdeutlichung sind die Höhenlinien der benachbarten Viertelzelle ($\frac{1}{4} < y < \frac{1}{2}$) schwach angedeutet. Ferner wurde die Molekülaufstellung der Gesamtprojektion miteingezeichnet; die ausgezogenen Linien repräsentieren das Molekül in I, die gestrichelten geben II, III und IV wieder.

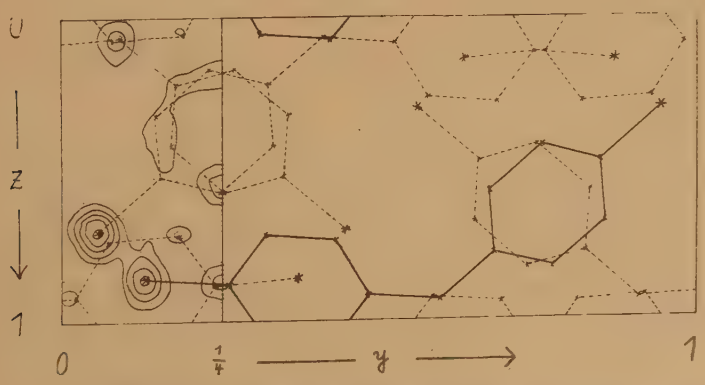


Abb. 10. Endgültiges Fourier-Diagramm (0 k l)

In der Projektion (h O l) wurde keine Fourier-Synthese berechnet, da hier mit noch stärkeren, unentwirrbaren Überlappungen zu rechnen ist. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration (Vorzeichenkontrolle der x- oder z-Parameter) genügte eine Rückrechnung.

,4.) Molekülkonfiguration.

3,41.) Endgültige Molekülaufstellung.

Als Resultat der Verfeinerungen und Modellabgleichungen folgte ein endgültiger Parametersatz (x, y, z), der in Tabelle 10 (Anhang, S. 59) aufgeführt ist. Die endgültige Molekülaufstellung ist in Abb. 11 wiedergegeben.

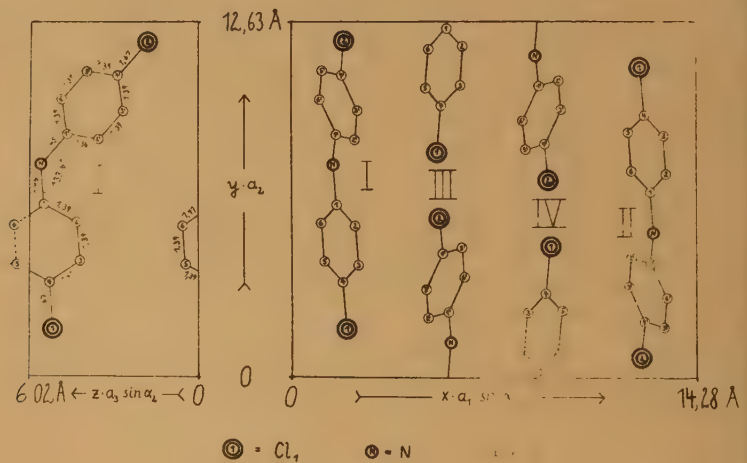


Abb. 11. Endgültige Molekülaufstellung

3,42.) Bindungswinkel, Atomabstände.

Der Aufbau des Moleküls ist gekennzeichnet durch zwei geradlinige, durch Korrektur der Stickstoffla e um $0{,}02_8$ Å auf gleiche Länge abgestimmte Schenkel, $Cl_1 - N = N - Cl_2 = 5{,}89_2$ Å, die miteinander einen Winkel von 133,6° bilden: den V a l e n z - w i n k e l am Stickstoffatom. Die durch $Cl_1 - N - Cl_2$ gelegte

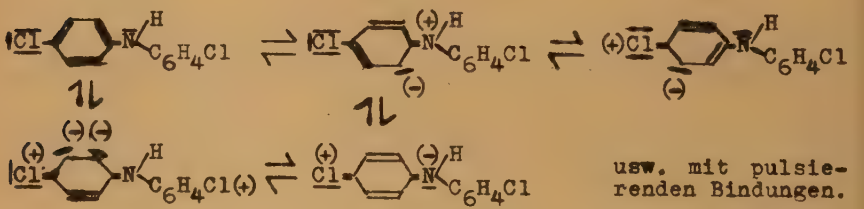
Molekülebene ist um +19,9° gegen die y,z-Ebene und um -74,2° gegen die x,y-Ebene geneigt. Die Benzolringe sind praktisch eben, die Abweichungen der Kohlenstoffatome von den Ausgleichsebenen betragen im Mittel ± 0,02 Å. Die für den Ring A ermittelte Ausgleichsebene E_λ^A ist um -34,1° gegen die y,z-Ebene und um +66,6° gegen die x,y-Ebene geneigt, ihre Neigung gegen die Molekülebene (Ringverdrehung) beträgt -39,3°. Die Ausgleichsebene E_λ^B ist um +35,6° gegen die y,z-Ebene und um -58,7° gegen die x,y-Ebene geneigt, ihre Ringverdrehung beträgt +21,7° gegen die Molekülebene bzw. +56,2° gegen E_λ^A.

Die in beiden Molekülhälften gleichen, aufeinander abgestimmten B i n d u n g s l ä n g e n betragen: Cl - C = $1{,}67_3$ Å und C - N = $1{,}44_5$ Å, die auf den Verbindungslinien Cl - N liegenden Ringdurchmesser $2 \cdot 1{,}38_7 = 2{,}77_4$ Å. Innerhalb der Benzolringe sind die C - C-Bindungslängen ($C_i - C_{i+1}$) ebenso wie die Abstände von den Ringschwerpunkten (C_i - A bzw. C_i - B) $1{,}38_9 \pm 0{,}01_3$ Å (Schwankung der „Einzelmessung") bzw. $\pm 0{,}00_3$ Å (Schwankung des Mittelwertes). Die in den Benzolringen auftretenden Valenzwinkel $C_i - C_{i+1} - C_{i+2}$ betragen 120,0 ± 0,9° (Einzelmessung) bzw. ± 0,3° (Mittelwert), sie weichen damit kaum vom Idealwert 120° ab.

Die i n t e r m o l e k u l a r e n Cl - Cl-Abstände (Å) zu den ersten (zweiten) Nachbarn betragen: $3{,}55_3$ ($4{,}10_7$), $4{,}06_0$ ($6{,}79_7$) und $5{,}29_6$ ($6{,}98_2$); mit diesen Abständen werden Parallelogramme um (x, y, z) = (0, 0, 0) und (1/2, 1/2, 0) bzw. sechsflächige Koordinationspolyeder um (0, 0, 1/2) und (1/2, 1/2, 1/2) aufgebaut. Als kürzeste intermolekulare Abstände (Å) zum Kohlenstoff wurden ermittelt: $Cl_2 - C_2 = 4{,}18$; $N - C_6' = 3{,}83$; $C_3 - C_3' = 3{,}80$ (zwischen den Punktlagen I u. II) bzw. 3,83 (I und III); $C_5 - C_6' = 3{,}89$ (I und II) bzw. 3,83 (I und III). Man kann die auffällige Übereinstimmung der Abstände des Moleküls I zu seinen Nachbarn II und III als Zeichen für das bei Aufbau des Molekülgitters zustandegekommene Gleichgewicht und für die Richtigkeit der ermittelten x-Parameter werten.

3,43.) Valenzfragen.

Bemerkenswert ist die starke Aufspreizung des Valenzwinkels um + 24° gegenüber dem theoretischen Tetraederwinkel von 109,5°, der im Trimethylamin [37] mit 108 ± 4° noch eingehalten wird, bei anderen p-substituierten Diphenylverbindungen (vgl. S. 5) aber ebenfalls aufgeweitet erscheint, allerdings nicht in diesem Ausmaß. Vergleichbare Aufspreizungen auf 130° für die Winkel Si - O - Si, Si - S - Si usw. wurden dagegen bei den Silanen $(SiH_3)_2O$, $(SiH_3)_2S$, $(SiH_3)_3N$ und $(SiH_3)_3P$ beobachtet [43], dort jedoch einer Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des O, S, N und P mit den d-Bahnen des Si-Atoms ($d_\pi - p_\pi$-Bindung) zugeschrieben. Ebenfalls auf Elektronenwechselwirkungen dürfte der beim 2.5-Di-(p-jodbenzal-)cyclopentanon [41] gefundene Winkel von 130,1° am C_7 der Methingruppe (bzw. Methylengruppe bei Mesomerie) beruhen. Im vorliegenden Fall des p,p'-Dichlordiphenylamins wird man wohl auch Mesomerie annehmen können, z.B. mit benzoiden, o- und p-chinoiden Grenzformen, formuliert für eine Molekülhälfte:



usw. mit pulsierenden Bindungen.

Für diese Annahme, bei der im statistischen Mittel $\overset{\cdot}{Cl}^{(+)}$, $N^{(+)}$ und $C^{(-)}$ überwiegen, sprechen die beobachtete Positivierung von Chlor und Stickstoff sowie die gleichzeitige Negativierung von Kohlenstoff, ferner die gefundenen Verkürzungen der Bindungen Cl - C (vom Literaturwert [38), 39] 1,70 auf 1,67$_3$ Å) und C - N (von 1,47 [37] auf 1,44$_5$ Å). Entsprechende geringfügige Verkürzungen der C - C-Bindungen parallel zur Verbindungsgeraden Cl - N sowie Verlängerungen der übrigen C - C-Bindungen konnten wegen der starken Temperaturbewegung der C-Atome experimentell nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, sind aber nicht ausgeschlossen.

Die beobachteten gegensinnigen Benzolringverdrehungen entsprechen dem „Propellermodell" für Triphenylmethylderivate. Auch die von SUMSION und McLACHLAN für Tetraphenylmethan [44] gefundene Struktur führt auf eine gegensinnige Verdrehung der Benzolringe, allein schon auf Grund der angegebenen Raumgruppe D_{2d}^4. Bezeichnet man in $C(C_6H_5)_4$ das zentrale C-Atom mit C_o und die hieran direkt gebundenen Benzol-C-Atome mit C_1, C_1', C_1'' und C_1''', die entsprechenden Ringebenen mit E, E', E" und E"', dann ergeben Berechnungen mit den dort [44] aufgeführten Parametern für E bzw. E' Ringverdrehungen gegen die Ebene $C_1 - C_o - C_1'$ um $+31{,}5^\circ$ bzw. $-31{,}5^\circ$, gegeneinander um $50{,}4^\circ$. Nun entspricht aber die Ebene $C_1 - C_o - C_1'$ (M) der Molekülebene (M) des Dichlordiphenylamins, und es liegt nahe anzunehmen, daß die Verdrehungen der Benzolringe in beiden Verbindungen auf Nahordnungskräfte gleicher Natur zurückzuführen sind. Diesbezügliche Berechnungen ergaben für ein theoretisches Tetraphenylmethan-Modell, das sich vereinfacht in der Punktlagenbesetzung 4(h) der Raumgruppe $S_4^1 - P\bar{4}$ (tetragonale Tetartoedrie II. Art) beschreiben läßt, folgende Resultate:

Die Verdrehungen der Ringebenen E und E' gegen M ($C_1 - C_o - C_1'$) sind ebenso wie die der Ringebenen E" und E"' gegen M" ($C_1'' - C_o - C_1'''$) dem Betrage nach gleich, aber gegensinnig. Außer diesen „Hauptmolekülebenen" (M und M") existieren wegen der Tetraedersymmetrie „Nebenebenen", z.B. $C_1 - C_o - C_1''$, $C_1 - C_o - C_1'''$ usw., die mit E, E' usw. andere, auch gegensinnig gleiche, charakteristische Winkel bilden, in diesem Zusammenhang jedoch nicht näher erörtert werden sollen. Je nach Größe der Ringverdrehungen gibt es erstnächste Nachbarn, nicht direkt verbundene C-Atome, deren Minimalabstände sich mit der Ringverdrehung ändern; bei einer Ringverdrehung $\sphericalangle$ E,M = 0° nähern sich z.B. die Atome C_2 und C_2'' auf 2,20 Å, bei $\sphericalangle$ E,M = 90° wird dagegen $C_2 - C_4'' = 2{,}67$ Å. +) Derart geringe Abstände - zwar intramolekular, aber zwischen nicht direkt aneinander gebundenen Kohlenstoffatomen - unterliegen sicherlich starken Abstoßungskräften, die man vielleicht treffend als „intramolekulare VAN DER WAALS-Kräfte" bezeichnen kann.

+) Indices entsprechend der von SUMSION und McLACHLAN [44] gewählten Sechseckanordnung $C_1 - C_2 - C_3 - C_6 - C_5 - C_4 - C_1$.

Diese Kräfte rufen Drehmomente hervor, unter deren Wirkung die Benzolringebenen verdreht werden; eine stabile Ringverdrehung (Gleichgewichtszustand) wird dann vorliegen, wenn die Summe der Drehmomente null ist. Beschränkt man das Problem auf die oben angeführten Minimalabstände erstnächster Nachbarn, die wohl den stärksten Einfluß ausüben dürften, dann errechnet man aus der Bedingung gleicher Minimalabstände eine stabile Ringverdrehung von 41,1°; bei diesem Winkel wird $C_2 - C_2'' = C_2 - C_4'' = 3{,}00$ Å. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11. Benzolringverdrehungen.

	∢ E,M	∢ E',M	∢ E,E'
$C(C_6H_5)_4$, theoret. Modell	-41,1°	+41,1°	64,9°
$C(C_6H_5)_4$, berechnet aus d. Parametern [44]	-31,5°	+31,5°	50,4°
$(ClC_6H_4)_2NH$, diese Arbeit	-39,3°	+21,7°	56,2°
$(JC_6H_4CH)_2C_5H_4O$, nach MOOTZ [41]	-18,3°	-18,3°	(14,3°)
$(JC_6H_4)_2NH$, hypothetisch	ca.-20°	ca.-20°	ca. 23°

Die zum Vergleich in Tabelle 11 mitaufgeführten Ringverdrehungen am 2.5-Di-(p-jodbenzal-)cyclopentanon [41] zeigen, daß bei dieser Verbindung nicht nur strukturell (rhombische Symmetrie), sondern auch hinsichtlich der Nahordnungskräfte (Benzolringverdrehungen) völlig andere Verhältnisse vorliegen. Offenbar schaffen der größere Raumbedarf der Jodliganden (gefundene intermolekulare Abstände nach MOOTZ [41]: J - J = 4,05, 4,17 u. 4,39 Å) und die damit verbundene Vergrößerung der intermolekularen C - C-Abstände „Platz" für geringere und gleichsinnige Ringverdrehungen und ermöglichen damit überhaupt erst das Zustandekommen einer rhombischen Symmetrie der Raumgruppe C_{2v}^{15} - A b m 2, bei der das Molekül eine Spiegelebene senkrecht zur Jod - Jod-Molekülachse besitzen muß. Umgekehrt erzeugen im p,p'-Dichlordiphenylamin die geringeren intermolekularen Chlor - Chlor-Abstände (3,55 und 4,06 Å) sterische

Behinderungen durch Nahordnungskräfte, ähnlich wie im Tetraphenylmethan, wodurch geringere und gleichsinnige Ringverdrehungen, das Zustandekommen einer Molekülsymmetrie und damit die Möglichkeit einer Beschreibung in C_{2v}^{15} verhindert werden.

3,44.) Strukturvorschlag für p,p'-Dijoddiphenylamin.

Die für p,p'-Dijoddiphenylamin gefundenen Gitterkonstanten ($a_1 = 7{,}46$, $a_2 = 28{,}31$, $a_3 = 5{,}95$ Å) und seine rhombische Symmetrie lassen keine direkten Vergleiche mit dem Chlorderivat zu. Auffällig ist jedoch, daß die Jodverbindung gegenüber der Chlorverbindung etwa halb so große a_1- und etwa doppelt so große a_2-Achsenlängen besitzt; deshalb erscheinen eine Orientierung der Jod - Jod-Molekülachse (Länge ca. 11 Å) in Richtung a_2 sowie eine Belegung der Elementarzelle in Richtung a_2 mit 2 (statt 1) und in Richtung a_1 mit 2 (statt 4) Molekülen wahrscheinlich. Unter diesem Aspekt bietet sich rein hypothetisch eine Beschreibung der Struktur in der rhombischen Raumgruppe C_{2v}^{15} - A b m 2 an, worin den Jod- und Kohlenstoffatomen die allgemeine Punktlage 8(d), dem Stickstoffatom dagegen eine vierzählige Punktlage zugeordnet werden kann. In diesem Falle liegen die beiden Jodatome eines Moleküls parallel a_2, und das Molekül besitzt senkrecht dazu eine Spiegelebene, die durch das Stickstoffatom geht; die Benzolringe sind dann gleich stark und gleichsinnig verdreht.

Dieser hypothetische Strukturvorschlag entspricht den für 2.5-Di-(p-brombenzal-)- [45] und -(p-jodbenzal-)cyclopentanon [41] gefundenen Strukturen; allerdings können die dort [41] aufgeführten Jodparameter wegen der verschiedenen Molekülläng̈en nicht direkt übernommen werden. Geht man aber von der Voraussetzung aus, daß die intermolekularen Jod - Jod-Abstände Maximalwerte anstreben werden, dann errechnen sich für den Fall dreier gleicher intermolekularer Jod - Jod-Abstände (4,24Å) die Jodparameter: $x = 0{,}200$, $y = 0{,}053$, z = beliebig. Mit diesen Werten ergibt sich ein intramolekularer Jod - Jod-Abstand von 11,15 Å; hieraus und aus den angenommenen Bindungslängen J - C = 2,08 Å [41], $C - C = 1{,}38_7$ und $C - N = 1{,}44_5$ Å (diese Arbeit) folgt für den Valenzwinkel C - N - C = 124,5°. Das N-Atom wäre dann in $x = 0{,}30$, $y = 0{,}25$, $z = z_J + 0{,}47$ zu lokalisieren; die Molekülebene J - N - J wäre um ca. 75° gegen

die x,y-Ebene geneigt, und die Benzolringe dürften nach den Ausführungen von Seite 40 um ca. 20° aus der Molekülebene zu kleineren Anstellwinkeln gegen die x,y-Ebene hin herausgedreht sein.

Im Einklang mit diesem Strukturvorschlag für p,p'-Dijoddiphenylamin steht die Beobachtung, daß die Intensitätsfolgen auf seinen Weissenberg-Aufnahmen ziemlich genau mit denen des p,p'-Dijodbenzophenons [12] übereinstimmen. Bei Vertauschung der Achsen a_1 und a_2 ergibt sich dann eine Beschreibungsmöglichkeit in der Raumgruppe C_{2v}^{13} mit ähnlichen Jod-Parameterwerten und Valenzwinkeln (dort [12]: x = 0,0497, y = 0,225, z = 0; 123,5 ± 2°), aber mit gegeneinander verdrehten Benzolringen. Ob diese etwas abweichende Strukturannahme für p,p'-Dijoddiphenylamin zutrifft, läßt sich naturgemäß ohne eine ausführliche Strukturanalyse nicht entscheiden. Gegen diese Annahme spricht doch immerhin die Tatsache, daß das entsprechende p,p'-Dichlorbenzophenon [12] schon allein auf Grund seiner Gitterkonstanten $a_1 = 25{,}07$, $a_2 = 6{,}11$, $a_3 = 7{,}60$ Å, $\alpha_2 = 101{,}9°$ und seiner Raumgruppe C_{2h}^6 auch nicht mit dem p,p'-Dichlordiphenylamin direkt verglichen werden kann.

3,5.) Überprüfung der Ergebnisse.

3,51.) Temperaturabgleich.

Ein Vergleich zwischen empirischen und berechneten Strukturfaktoren erfordert die Kenntnis des Absolutierungsfaktors I_o und des Temperaturfaktors f_T^2 (vgl. S. 14), die beide gemeinsam in der Form $\tau = a \cdot f_T = a \cdot \exp(-B \cdot \sin^2\vartheta/\lambda^2)$ aus den empirischen und berechneten Strukturamplituden durch geeignete Abgleichverfahren (Aufteilung in sich überlappende $\sin^2\vartheta$-Intervalle) ermittelt werden. Aus $|F_{emp.}| = \tau \cdot |F_{ber.}|$ ergibt sich bei Zusammenfassung in Intervallen (i) eine lineare Darstellung gegen $\sin^2\vartheta$:

$$\lg \frac{\sum_i |F_{emp.}|}{\sum_i |F_{ber.}|} = \lg a - \frac{B \cdot \sin^2\vartheta}{2{,}3026 \cdot \lambda^2} = \alpha + \beta \cdot \sin^2\vartheta;$$

α und β werden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt und hieraus a und der Temperaturkoeffizient B (Å²) bestimmt.

Die endgültigen universellen Temperaturkoeffizienten B wurden in den beiden durch Fourier-Synthesen gestützten Projektionen (h k 0) und (0 k l) durch gewogene Mittelung mit den $\sum i\,|^{emp.}F|$ der jeweiligen Intervalle als Gewichten bestimmt. Die gefundenen Werte $B_{hk0} = 4{,}27\,\text{Å}^2$ und $B_{0kl} = 4{,}23\,\text{Å}^2$ zeigen in guter Übereinstimmung eine erhebliche Temperaturbewegung aller Atome an. Der hiervon abweichende Wert $B_{h0l} = 4{,}79\,\text{Å}^2$ dürfte dagegen wohl nicht als Hinweis für noch stärkere Temperaturbewegungen, sondern als ein Zeichen für die geringere Genauigkeit der Intensitätsdaten in dieser Projektion zu werten sein.

3,52.) Zuverlässigkeitsindices.

Als Kriterium für die Sicherheit der endgültigen Parameter und somit der Atomlagen und Bindungslängen wird im allgemeinen der (lineare) Zuverlässigkeitsindex R angesehen. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß die in Richtung auf kleiner werdende R-Werte durchgeführten Verfeinerungen nicht notwendig auf die optimalen Parameter führen müssen. Diese Einschränkung gilt zunächst allgemein im Hinblick auf die begrenzte Genauigkeit der Intensitätsmessungen und insbesondere bei Verzicht auf dreidimensionale Synthesen. Immerhin kann die von HOPPE [46] erwähnte Möglichkeit von Strukturfehlbestimmungen trotz kleiner R-Werte im vorliegenden Fall wohl ausgeschlossen werden, da „einige wenige stark herausfallende Reflexe, welche wegen ihrer geringen Zahl die R-Summen nur schwach beeinflußten" [46], in allen 3 Projektionen nicht beobachtet wurden.

Die Zuverlässigkeitsindices wurden aus $^{ber.}F$ und den absolutierten $^{emp.}F$-Werten, im folgenden mit $^{exp.}F$ bezeichnet (Zahlenwerte vgl. Tabellen 2, 3 und 4, Anhang S. 48 - 57), in der Form $R = \dfrac{\sum \left| |^{exp.}F| - \tau \cdot |^{ber.}F| \right|}{\sum |^{exp.}F|}$ berechnet, und zwar sowohl unter Einbeziehung aller Reflexe (R_a), wobei für die nicht beobachteten willkürlich $^{exp.}F = 0$ gesetzt wurde und die entsprechenden Werte $^{ber.}F \neq 0$ (immerhin zumeist $\neq 0$) mit in die R-Summation eingingen, als auch unter Beschränkung

auf nur die beobachteten Reflexe (R_b), wobei willkürlich $^{exp.}F = 0$ und zugleich $^{ber.}F \neq 0$ für die nicht beobachteten gesetzt wurde. Da beide Verfahren wegen der willkürlichen Festsetzungen in gewissem Grade unbefriedigend sind, wurde folgende Überlegung angestellt: Die durchschnittliche Intensität eines nicht beobachteten Reflexes dürfte im (arithmetischen) Mittel gleich der Hälfte der kleinsten beobachteten Intensität (I_{min}) sein; die aus $\frac{1}{2} I_{min}$ berechneten $^{exp.}F_{min}$ (Zahlenwerte in runden Klammern, Tabellen 2, 3 und 4, Anhang S. 48 - 57) ergeben zusammen mit den beobachteten $^{exp.}F$, den wahren $^{ber.}F$-Werten zugeordnet, einen neuen Zuverlässigkeitsindex (R_c), der den natürlichen Gegebenheiten besser zu entsprechen und damit sinnvoller zu sein scheint. Sämtliche R-Werte der verfeinerten 2 Projektionen und 3 Achsenserien sind in Tabelle 12 zusammengestellt; die in runden Klammern aufgeführten Zahlen geben die Anzahl der bei den R-Summationen berücksichtigten Reflexe wieder.

Tabelle 12. Zuverlässigkeitsindices.

	R_a	R_b	R_c	R_c^{Cl}
Zone (h k 0)	21,8 % (175)	16,7 % (121)	20,4 % (175)	54,8 %
" (0 k l)	24,0 % (75)	16,1 % (48)	21,2 % (75)	55,7 %
Serie (h 0 0)	21,8 % (7)	20,3 % (6)	20,8 % (7)	40,1 %
" (0 k 0)	14,7 % (7)	10,3 % (5)	10,7 % (7)	52,3 %
" (0 0 l)	13,5 % (6)	6,2 % (3)	11,0 % (6)	48,6 %

Durch Abgleichung nur der berechneten Partialstrukturamplituden der Chloratome gegen die experimentellen Gesamtstrukturamplituden $^{exp.}F$ wurden die Partialzuverlässigkeitsindices R_c^{Cl} (letzte Spalte der Tabelle 12) ermittelt. Aus der Gegenüberstellung ist die wesentliche Bedeutung der Kohlenstoff- und Stickstofflagen für eine erfolgreiche Verfeinerung der Struktur im Sinne kleiner werdender Gesamtzuverlässigkeitsindices R ersichtlich. Bei völliger Abkehr von den Modellvorstellungen

ebener Anordnung und gleicher Abstände (vgl. S. 34) hätten die verzerrten experimentellen Kohlenstoff- und Stickstofflagen auf noch kleinere R-Werte geführt. Es erschien aber im Hinblick auf die Intensitätsmeßfehler nicht sehr sinnvoll, Verzerrungen der Struktur allein zugunsten kleinerer R-Werte anzunehmen, zumal da die Hauptresultate der Strukturaufklärung (Valenzwinkel und Benzolringverdrehungen) hiervon kaum berührt worden wären.

Zur Veranschaulichung der Übereinstimmung zwischen $^{ber.}F$ und $^{exp.}F$ (einschließlich $^{exp.}F_{min}$) sollen Abb. 12, 13 und 14 dienen; die Werte für $\tau \cdot |^{ber.}F|$ sind durch ausgezogene Linien, $|^{exp.}F|$ durch unterbrochene Linien wiedergegeben.

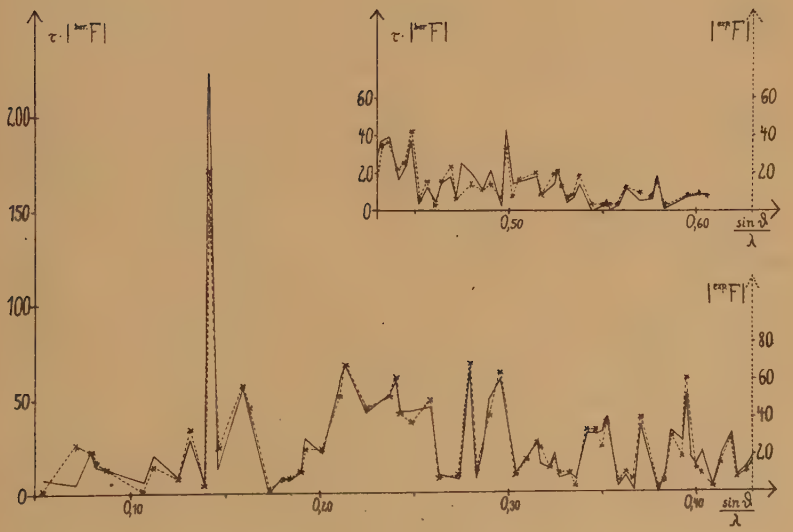


Abb. 12. Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Strukturamplituden (h k 0)

Die in Tabelle 12 nicht aufgeführten Werte der Projektion (h 0 l), R_b = 24,0 % (39) und R_c = 25,3 % (50), sind immerhin noch als erstaunlich gut zu bezeichnen, wenn man bedenkt, daß hier keine genaueren Intensitätsdaten vorlagen und aus diesem Grunde keine Fourier-Projektionen und Verfeinerungscyclen berechnet wurden. Ein R_a-Wert wurde wegen des starken „Untergrundes" auf der (h 0 l)-Aufnahme (Verlorengehen der schwachen Reflexe bei der Intensitätsmessung) nicht ermittelt; dieser starke Untergrund kommt in den großen $^{exp.}F_{min}$-Werten zum Ausdruck (vgl. Tabelle 3, S. 54 - 55).

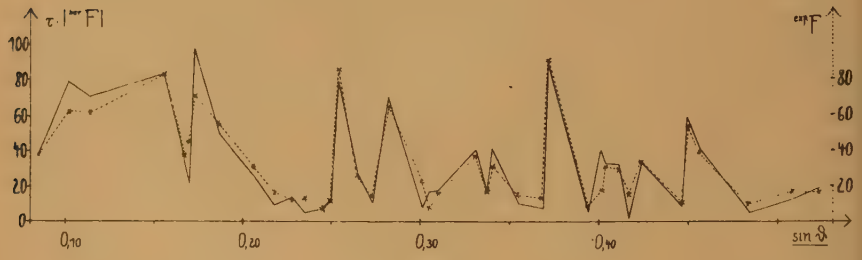


Abb. 13. Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Strukturamplituden (h 0 l)

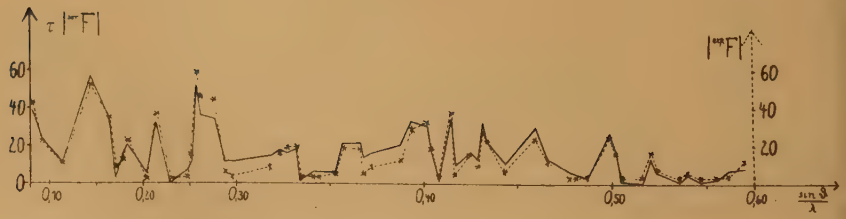


Abb. 14. Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Strukturamplituden (0 k l)

4.) ZUSAMMENFASSUNG.

Die röntgenographische Untersuchung von p,p'-Dichlordiphenylamin mit Hilfe von Drehkristall-, WEISSENBERG- und LAUE-Aufnahmen sowie Zählrohrgoniometermessungen führte auf eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe C_{2h}^5 - $P2_1/a$ mit den Gitterkonstanten: $a_1 = 14{,}36_4 \pm 0{,}05$, $a_2 = 12{,}63_5 \pm 0{,}08$, $a_3 = 6{,}05_1 \pm 0{,}05$ Å, $\alpha_2 = 95{,}96^\circ \pm 0{,}49^\circ$. Aus der Dichtebestimmung ($\varrho_{20^\circ} = 1{,}433_5 \pm 0{,}001$ g·cm^{-3}) folgte eine Belegung der Elementarzelle mit $Z = 4$ Formeleinheiten, denen in der vorliegenden Raumgruppe eine Besetzung der allgemeinen vierzähligen Punktlage 4(e) zuzuordnen war. Mit Hilfe von PATTERSON-Projektionen in allen 3 Richtungen sowie experimentellen und theoretischen FOURIER-Projektionen in [100] und [001] wurden die Parameter sämtlicher Atome (außer H) bestimmt und verfeinert. Für die intermolekularen und intramolekularen Atomabstände wurden übliche oder geringfügig abweichende Werte gefunden, für den Valenzwinkel am Stickstoffatom dagegen eine starke Aufspreizung (133,6°), für deren Zustandekommen im Zusammenhang mit einigen etwas verkürzten Bindungslängen valenztheoretische Begründungen (Resonanzerscheinungen im Molekül) vorgeschlagen wurden. -- Außerdem wurden Überlegungen zur Methodik der Absorptionsbestimmung angestellt (Konstruktion einer Meßschablone) und ein rein hypothetischer Strukturvorschlag für das nicht isotype p,p'-Dijoddiphenylamin gebracht.

5.) ANHANG.

5,1.) Tabellenanhang.

5,11.) Tabellen 2, 3 und 4.

Die in diesen Tabellen aufgeführten Intensitäten (I) sind relativ und nur innerhalb der jeweiligen Projektion vergleichbar. Die $^{exp.}F$-Werte sind absolutiert, $^{exp.}F_{000} = 452$ entspricht der Anzahl aller Elektronen in der Elementarzelle. Die τ-Werte aller 3 Projektionen wurden auf eine gemeinsame Proportionalitätskonstante a = 4,00 (vgl. S. 43) abgestimmt, entsprechend einer Absolutierung der nur für 1 statt 4 Formeleinheiten berechneten $^{ber.}F$-Werte. Die in runden Klammern stehenden $^{exp.}F$-Werte stellen die aus der halben Minimalintensität berechneten $^{exp.}F_{min}$-Werte dar (vgl. S. 44).

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Strukturdaten der Projektion nach [001]

h k 0	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	τ: $^{ber.}F$	$\lvert^{exp.}F\rvert$
0 0 0	0,000		4,00	+ 452	452
2	079	743	3,90	- 22	22
4	159	1241	3,60	- 43	41
6	237	12	3,15	- 6	5
8	316	12	2,60	- 7	6
10	395	251	2,05	- 27	34
12	475		1,53	- 3	(3)
14	558		1,01	+ 2	(3)
1 1 0	0,054		3,98	+ 8	(1)
2	087	235	3,88	+ 13	13
3	125	69	3,75	- 8	8
4	163	1067	3,58	+ 38	38
5	201	294	3,36	- 21	23
6	240	1696	3,13	+ 59	61
7	279	112	2,87	+ 18	18
8	318	12	2,59	+ 3	6

h k 0	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau^{ber}\cdot F$	$\lvert^{exp}\cdot F\rvert$
1 9 0	0,358		2,31	+ 0	(3)
10	397	53	2,04	- 12	15
11	437	223	1,77	- 32	33
12	476	20	1,52	- 8	10
13	515		1,31	- 2	(3)
14	554		1,00	- 0	(3)
15	595	28	0,88	+ 7	8
2 0 0	0,071	1270	3,92	- 5	26
1	082	467	3,89	+ 14	17
2	107		3,79	+ 6	(1)
3	139	16	3,69	+ 4	4
4	173		3,50	- 0	(2)
5	210	438	3,31	+ 34	29
6	248		3,07	- 2	(2)
7	286	157	2,82	+ 22	21
8	324		2,55	+ 0	(3)
9	363	16	2,28	- 7	8
10	402		2,01	+ 3	(3)
11	441	98	1,74	- 16	22
3 1 0	0,112	206	3,80	- 20	14
2	131	1077	3,72	+ 28	34
3	159	190	3,60	- 13	16
4	190	73	3,43	+ 11	11
5	224	626	3,23	+ 35	36
6	259	850	3,01	+ 43	46
7	296	113	2,75	- 16	18
8	333	30	2,49	+ 10	10
9	371	28	2,22	+ 7	11
10	409		1,96	- 3	(3)
11	447	158	1,70	+ 28	28
12	486	30	1,46	- 11	12
13	524	25	1,23	+ 5	10
14	563		1,04	+ 1	(3)
15	602	36	0,84	- 8	9

h k 0	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau^{ber.}$ F	$\lvert F^{exp.}\rvert$
4 0 0	0,141	27384	3,68	- 223	172
1	146	466	3,65	+ 13	24
2	161	42	3,58	- 6	7
3	184	29	3,46	+ 7	7
4	212	530	3,30	+ 31	32
5	243	170	3,12	- 18	19
6	276	4	2,89	+ 2	3
7	310	87	2,65	- 18	17
8	346	8	2,39	+ 2	5
9	383		2,14	+ 1	(3)
10	419	116	1,88	+ 22	23
11	457	28	1,64	+ 11	12
5 1 0	0,180	29	3,49	- 8	7
2	192	316	3,42	+ 28	23
3	212	114	3,30	+ 17	16
4	237	961	3,16	- 46	46
5	264	15	2,97	+ 5	6
6	295	717	2,76	- 44	46
7	327	30	2,53	- 8	10
8	362		2,28	+ 1	(3)
9	397	10	2,04	+ 7	7
10	433	66	1,80	+ 13	18
11	469	77	1,57	+ 17	20
6 0 0	0,210	265	3,31	+ 25	22
1	214	199	3,29	+ 20	19
2	225	38	3,23	- 8	9
3	242	241	3,12	- 25	23
4	263		2,96	- 4	(2)
5	289	102	2,80	- 25	17
6	317	7	2,60	- 0	5
7	347	201	2,39	- 29	28
8	380		2,16	- 0	(3)

h k 0	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau^{ber.}$ F	$\lvert F^{exp.}\rvert$
6 9 0	0,413	54	1,93	+ 20	16
10	448	24	1,70	- 9	11
11	483	31	1,48	+ 13	12
7 1 0	0,249	516	3,08	+ 41	35
2	258	4	3,02	+ 2	3
3	273	16	2,91	+ 5	6
4	291		2,76	- 1	(2)
5	315	197	2,62	- 26	26
6	341	37	2,43	- 12	12
7	370	4	2,23	+ 6	4
8	400	36	2,02	- 15	13
9	432	33	1,80	- 13	13
10	465		1,59	- 3	(3)
11	499	26	1,38	- 14	11
12	534	16	1,18	+ 6	8
13	570	28	1,00	- 5	9
8 0 0	0,280	937	2,87	+ 48	51
1	283	55	2,84	- 8	12
2	291	172	2,78	+ 22	22
3	304	23	2,69	- 10	9
4	322	52	2,57	- 13	13
5	342	121	2,42	+ 19	21
6	367	14	2,25	+ 1	7
7	393	60	2,06	+ 20	16
8	422		1,87	+ 4	(3)
9	453		1,67	- 1	(3)
10	480	14	1,47	- 11	8
11	517	16	1,28	- 8	8
9 1 0	0,318	16	2,60	+ 5	7
2	325	62	2,54	- 20	15
3	336		2,44	- 7	(3)
4	353	166	2,35	+ 33	26

h k 0	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau \cdot$ ber. F	| exp. F |
9 5 0	0,372		2,20	- 1	(3)
6	394	168	2,06	+ 26	27
7	419		1,88	- 3	(3)
8	446		1,70	- 1	(3)
9	475	14	1,53	- 13	8
10	505	11	1,34	- 7	7
11	537	14	1,18	- 8	8
10 0 0	0,350	152	2,37	- 32	24
1	352	30	2,35	- 6	11
2	359		2,29	+ 3	(3)
3	369	107	2,23	+ 21	21
4	384		2,12	+ 8	(3)
5	402	4	2,01	+ 13	4
6	423		1,86	+ 1	(3)
7	446	97	1,71	+ 23	22
8	472	8	1,55	+ 6	6
9	499	42	1,38	- 19	14
10	528	22	1,22	+ 10	10
11 1 0	0,387	197	2,11	- 32	30
2	393		2,03	- 7	(3)
3	403		1,96	+ 5	(3)
4	416		1,88	- 2	(3)
5	432	4	1,80	+ 11	4
6	452		1,67	- 3	(3)
7	474		1,53	- 1	(3)
8	498	12	1,39	+ 10	8
9	524	19	1,24	+ 9	9
10	552		1,10	+ 5	(3)
11	580	18	0,95	+ 8	7

h k 0	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau \cdot^{ber.}F$	$^{exp.}F$
12 0 0	0,419		1,90	- 6	(3)
1	422		1,89	+ 3	(3)
2	427	28	1,83	- 13	12
3	436		1,76	+ 7	(3)
4	448		1,68	+ 1	(3)
5	464	28	1,60	- 12	12
6	482		1,48	- 0	(3)
7	502	10	1,36	- 14	7
8	526	8	1,23	- 3	6
9	550		1,10	+ 2	(3)
10	576	16	0,96	+ 5	7
13 1 0	0,456		1,67	+ 1	(3)
2	461		1,60	+ 4	(3)
3	469		1,52	+ 1	(3)
4	481		1,45	- 9	(3)
5	496		1,37	- 1	(3)
6	513	35	1,30	- 14	13
7	532		1,19	+ 4	(3)
8	554		1,08	+ 1	(3)
9	578	22	0,96	+ 9	8
14 0 0	0,490	24	1,44	+ 21	11
1	491		1,45	- 0	(3)
2	496		1,40	+ 1	(3)
3	504	16	1,35	- 8	9
4	514		1,27	- 2	(3)
5	528		1,20	- 4	(3)
6	544		1,12	- 0	(3)
7	562	24	1,04	- 10	9
8	583		0,94	- 1	(2)
9	606	24	0,83	+ 8	7
15 1 0	0,526	49	1,22	+ 18	15
2	530		1,20	+ 0	(3)
3	538	26	1,18	- 5	10

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete Strukturdaten der Projektion nach [010]

h 0 l	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau \cdot$ ber. F	|exp. F|
$\bar{8}$ 0 1	0,283	202	2,72	+ 33	47
$\bar{6}$	218	34	3,19	+ 9	16
$\bar{4}$	156	1377	3,56	- 83	83
$\bar{2}$	102	1225	3,81	- 79	62
0	085	575	3,87	+ 39	38
2	114	1052	3,76	+ 71	61
4	170	368	3,49	+ 21	45
6	235	20	3,08	- 5	13
8	301	20	2,59	- 4	15
10	369	13	2,08	- 8	14
$\bar{10}$ 0 2	0,372	141	2,06	- 30	48
$\bar{8}$	310	22	2,53	- 18	17
$\bar{6}$	254	800	2,94	+ 79	86
$\bar{4}$	206	138	3,26	+ 26	31
$\bar{2}$	173	884	3,47	- 97	71
0	167	251	3,51	- 35	37
2	187	490	3,39	+ 49	55
4	228	19	3,12	+ 14	12
6	281	30	2,74	- 38	18
8	339	(7)	2,29	+ 2	(8)
10	402	18	1,84	+ 41	18
$\bar{8}$ 0 3	0,355	16	2,18	- 11	15
$\bar{6}$	305	(7)	2,49	+ 17	(8)
$\bar{4}$	273	20	2,80	+ 11	14
$\bar{2}$	250	15	2,96	- 13	12
0	245	(7)	2,99	- 7	(7)
2	265	69	2,86	+ 28	26
4	301	(7)	2,58	+ 5	(8)
6	341	42	2,29	- 40	24
8	394	(7)	1,90	- 6	(9)
10	450	20	1,51	+ 27	20

h 0 l	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau \cdot$ ber. F	| exp. F |
$\bar{12}$ 0 4	0,508	16	1,16	- 13	17
$\bar{10}$	457	18	1,47	+ 17	18
$\bar{8}$	412	22	1,78	+ 17	19
$\bar{6}$	373	38	2,06	- 27	25
$\bar{4}$	347	(7)	2,22	- 7	(9)
$\bar{2}$	331	32	2,37	+ 24	21
0	331	20	2,37	- 17	17
2	347	(7)	2,22	- 10	(9)
4	373	41	2,06	+ 32	26
6	417	13	1,74	+ 2	15
8	456	22	1,48	- 24	21
$\bar{6}$ 0 5	0,447	(7)	1,65	- 9	(10)
$\bar{4}$	424	29	1,69	+ 18	23
$\bar{2}$	412	(7)	1,72	+ 15	(10)
0	414	52	1,76	- 33	31
2	424	(7)	1,64	- 15	(10)
4	450	60	1,52	+ 32	34
6	484	(7)	1,30	+ 5	(10)
8	523	17	1,08	- 19	17

Tabelle 4. Experimentelle und berechnete Strukturdaten der Projektion nach [$\bar{1}$00]

0 k l	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau \cdot$ ber. F	| exp. F |
0 0 1	0,082	5368	3,83	+ 39	43
1	092	1208	3,85	+ 23	22
2	114	260	3,77	+ 11	11
3	145	4273	3,67	+ 57	52
4	179	210	3,52	- 15	13
5	214	1290	3,29	+ 32	36

0 k l	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau \cdot {}^{ber.}F$	$\lvert {}^{exp.}F \rvert$
0 6 1	0,251	120	3,07	- 9	12
7	289		2,80	+ 7	(3)
8	327	200	2,53	+ 16	19
9	366	150	2,28	+ 21	18
10	404	150	2,00	+ 19	19
11	433		1,75	- 7	(3)
12	481		1,51	- 5	(3)
13	521	130	1,27	- 13	17
14	560		1,10	+ 2	(3)
15	590	100	0,93	- 8	12
0 0 2	0,167	1642	3,58	- 35	35
1	170	100	3,55	+ 3	8
2	184	597	3,49	- 20	22
3	204		3,33	- 5	(2)
4	229		3,18	+ 0	(2)
5	259	2589	3,02	- 52	59
6	290		2,79	+ 4	(3)
7	323	150	2,56	- 17	16
8	357	170	2,34	+ 21	19
9	393	350	2,09	+ 33	29
10	429	40	1,83	+ 13	10
11	466	40	1,59	+ 9	10
12	503	30	1,37	+ 10	9
13	540	20	1,16	- 4	6
0 0 3	0,249		3,09	- 7	(3)
1	252		3,07	- 1	(3)
2	262	1588	3,01	+ 36	46
3	276	1388	2,90	- 34	44
4	295		2,75	+ 11	(3)
5	318	36	2,60	- 14	8
6	344		2,41	- 6	(3)
7	372	36	2,23	- 16	9

0 k l	$\sin\vartheta/\lambda$	I	τ	$\tau \cdot {}^{ber.}F$	$\lvert {}^{exp.}F \rvert$
0 8 3	0,402	466	2,01	- 31	33
9	434	200	1,79	+ 23	23
10	467		1,59	- 3	(3)
11	501	20	1,38	+ 8	7
12	536		1,17	+ 1	(3)
0 0 4	0,332	170	2,49	- 19	18
1	334		2,45	- 1	(3)
2	341		2,40	+ 6	(3)
3	353	10	2,35	+ 5	5
4	368	10	2,25	+ 14	5
5	388	60	2,14	+ 21	12
6	408		1,97	- 2	(3)
7	433	170	1,81	+ 24	21
8	459	160	1,64	- 20	21
9	487		1,47	- 3	(3)
10	516		1,30	+ 0	(3)
0 0 5	0,415	585	1,92	- 35	38
1	417	10	1,90	- 10	5
2	423	100	1,87	- 17	16
3	432	20	1,81	- 10	7
4	444		1,70	+ 4	(3)
5	460		1,59	+ 10	(3)
6	478		1,48	+ 6	(3)
7	499		1,37	+ 3	(3)
8	522	20	1,26	+ 6	7
9	547		1,10	+ 1	(3)
10	574	10	0,93	+ 7	4
0 0 6	0,498		1,50	+ 0	(3)
1	500	160	1,39	- 24	20
2	505		1,28	- 1	(3)

5,12.) Tabellen 5 und 10.

Tabelle 5. Absorptionsfaktoren in Abhängigkeit von Kristallform und Rasterzahl.

h k 0	${}^{o}_{1}f_{A}$	${}^{o}_{9}f_{A}$	${}^{o}_{49}f_{A}$	${}^{r}_{1}f_{A}$	${}^{r}_{11}f_{A}$	${}^{r}_{41}f_{A}$
4 0 0	0,235	0,242	0,339	0,270	0,415	0,399
1 6 0	265	288	325	234	296	313
0 4 0	292	292	318	198	285	311
0 2 0	297	299	301	170	271	304
8 0 0	207	267	357	290	400	394
3 2 0	203	270	338	292	340	350
1 4 0	281	320	316	194	281	302
3 6 0	226	293	321	198	317	335
5 6 0	248	298	333	232	347	352
14 0 0	203	326	391	286	336	350
	Mittelwert:		0,334 ± 0,025	Mittelwert:		0,341 ± 0,035

h k 0	${}^{r}I$	${}^{o}I$	${}^{r}I/{}_{41}{}^{r}f_{A}$	${}^{o}I/{}_{49}{}^{o}f_{A}$
1 6 0	2697	2404	8617	7380
0 4 0	1609	1458	5174	4576
0 2 0	1414	1162	4651	3851
8 0 0	1218	1298	3091	3627
3 2 0	1204	1692	3440	4993
1 4 0	1124	1154	3722	3644
3 6 0	1232	1298	3678	4033
5 6 0	1122	1154	3188	3458
Summe	11620	11620	35561	35562
	R = 12,0 %		R = 15,3 %	

Tabelle 10. Zusammenstellung sämtlicher Atomparameter

	Vorläufige Parameter zu Beginn der Fourier-Synthesen			Endgültige Parameter nach Abschluß der Verfeinerungen		
Atom	x	y	z	x	y	z
Cl_1	0,138	0,138	0,880	0,1386	0,1312	0,8601
Cl_2	138	951	294	1344	9461	3011
N	104	570	926	1060	5947	9315
C_1	11	46	91	114	481	914
C_2	08	43	73	075	431	720
C_3	09	33	71	083	322	704
C_4	13	26	89	129	263	880
C_5	16	30	07	168	312	073
C_6	15	40	09	160	421	089
C_1'	11	66	78	112	681	777
C_2'	14	65	60	160	666	595
C_3'	15	74	45	166	748	447
C_4'	13	84	48	126	846	480
C_5'	09	85	65	079	861	666
C_6'	08	76	80	072	778	814

5,2.) Verzeichnisse.

5,21.) Verzeichnis der Tabellen.

Tabelle		Seite
1	Gitterkonstanten	9
2	Strukturdaten der Projektion nach [001]	48
3	Strukturdaten der Projektion nach [010]	54
4	Strukturdaten der Projektion nach [100]	55
5	Absorptionsfaktoren	58
6	Theoretische Abstandsvektoren	21
7	Beobachtete Patterson-Maxima	22
8	Zusammenstellung der auf Grund der Patterson-Synthesen möglichen Chlor - Chlor-Abstände und Valenzwinkel	25
9	Vorläufige rohe Parameterwerte	27
10	Zusammenstellung sämtlicher Atomparameter	59
11	Benzolringverdrehungen	40
12	Zuverlässigkeitsindices	44

16) S. C. Abrahams:
Acta crystallogr. (Copenhagen) 10. (1957.) 417

17) S. C. Abrahams u. J. V. Silverton:
Acta crystallogr. (Copenhagen) 9. (1956.) 281

18) P. W. Allen u. L. E. Sutton:
Acta crystallogr. (Copenhagen) 3. (1950.) 46

19) Hofmann:
Ann. d. Chem. 132. (1864.) 166

20) Bernthsen:
Ann. d. Chem. 224. (1884.) 12

21) A. Claus u. H. Schaare:
Ber. dtsch. chem. Ges. 15. (1882.) 1285

22) G. Switzer, J. M. Axelrod, M. L. Lindberg u. E. S. Larsen:
US Dep. of Interior, Geol.Surv., Circ.29, Aug. 1948

23) F. W. Küster:
Logarithmische Rechentafeln,
Walter de Gruyter & Co., Berlin (1947.)

24) Internat. Tabellen zur Bestimmung v. Kristallstrukturen,
Bornträger, Berlin (1935.)
a) Band 1.
b) Band 2.

25) E. Brandenberger:
a) u. P. Niggli: Z. Kristallogr. 68. (1928.) 301
b) Z. Kristallogr. 68. (1928.) 330

26) E. H. Wiebenga u. D. W. Smits:
Acta crystallogr. (Copenhagen) 3. (1950.) 265

27) O. T. Hendershot:
Rev. Sci. Instr. 8. (1937.) 324

28) G. Albrecht:
Rev. Sci. Instr. 10. (1939.) 221

29) C. Herrmann:
Z. Elektrochem. 46. (1940.) 433

30) J. M. Robertson u. J. G. White:
J. chem. Soc. (London) 1945. 614

31) R. W. James u. W. A. Wood:
Proc. Roy. Soc. (London) A 109. (1925.) 598

32) R. W. James u. E. M. Firth:
Proc. Roy. Soc. (London) A 117. (1928.) 62

33) W. L. Bragg u. J. West:
Z. Kristallogr. 69. (1929.) 118

34) F. Halla u. H. Mark:
Röntgenographische Untersuchung von Kristallen, Barth, Leipzig (1937.)

35) W. Hoppe u. K. Pannke:
Z. Kristallogr. 107. (1956.) 451

36) Hückel:
Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig
a) Band 1. (1952.)
b) Band 2. (1943.)

37) L. O. Brockway u. H. O. Jenkins:
J. Amer. chem. Soc. 58. (1936.) 2040

38) W. M. Tatewski:
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 101. (1955.) 901; C. 1956. 3781

39) H. de Lazslo:
Proc. Roy. Soc. (London) A 146. (1934.) 672, 690

40) Robertson:
Z. Kristallogr., Struktur-Ber. 3. 749

41) D. Mootz:
Diss. TU Berlin (1959.) D 83

42) A. D. Booth:
Proc. Roy. Soc. (London) A 188. (1946.) 90

43) F. G. A. Stone u. D. Seyferth:
J. inorg. Nucl. Chem. 1. (1955.) 112; C. 1960. 740

44) H. T. Sumsion u. Dan McLachlan:
Acta crystallogr. (Copenhagen) 3. (1950.) 217

45) K. Plato:
Diss. TU Berlin (1956.) D 83

46) W. Hoppe:
Angew. Chem. 69. (1957.) 666

5,22.) Verzeichnis der Abbildungen.

Abb.		Seite
1	Laue-Aufnahme $\langle 010 \rangle$	10
2	Laue-Aufnahme $\langle 100 \rangle$	10
3	Patterson-Diagramm P(u,v)	18
4	Patterson-Diagramm P(u,w)	19
5	Patterson-Diagramm P(v,w)	20
6	Gemischtes Patterson-Diagramm $P^{++}(u,v)$	23
7	Erstes Fourier-Diagramm (h k 0)	31
8	Endgültiges Fourier-Diagramm (h k 0)	34
9	Theoretisches Fourier-Diagramm (h k 0)	35
10	Endgültiges Fourier-Diagramm (0 k l)	35
11	Endgültige Molekülaufstellung	36
12	Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Strukturamplituden (h k 0)	45
13	Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Strukturamplituden (h 0 l)	46
14	Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Strukturamplituden (0 k l)	46

5,23.) Literaturverzeichnis.

1) N. J. Leonard u. L. E. Sutton:
J. Amer. chem. Soc. 70. (1947.) 4, 1564

2) Bergmann u. Engel:
Z. Elektrochem. 37. (1931.) 563

3) Maxwell, Hendricks u. Mosley:
J. chem. Physics 3. (1935.) 699

4) Lüttringhaus u. Kohlhaas:
Ber. dtsch. chem. Ges. 72. (1939.) 907

5) A. Lüttringhaus:
Ann. d. Chem. 528. Heft 2-3. 1 ff.

6) W. R. Blackmore u. S. C. Abrahams:
a) Acta crystallogr. (Copenhagen) 8. (1955.) 317
b) " " " 8. (1955.) 323
c) " " " 8. (1955.) 329

7) J. Toussaint:
Bull. Soc. chim. Belg. 54. (1945.) 319

8) K. Plieth:
Naturwiss. 34. (1947.) 24

9) K. Plieth:
Z. Naturforsch. 2a. (1947.) 409

10) L. O. Brockway:
Rev. Mod. Phys. 8. (1936.) 231

11) C. Keil u. K. Plieth:
Z. Kristallogr., Abt. A 106. (1955.) 388

12) W. Manthey, K. Plieth u. A. Singewald:
Z. Elektrochem. 56. Heft 7. (1952.) 690

13) F. H. Kruse, R. E. Marsh u. J. D. McCullough:
Acta crystallogr. (Copenhagen) 10. (1957.) 201

14) S. C. Abrahams:
Acta crystallogr. (Copenhagen) 3. (1950.) 194

15) S. C. Abrahams u. J. M. Robertson:
Acta crystallogr. (London) 1. (1948.) 252
" " (Copenhagen) 9. (1956.) 966

L E B E N S L A U F

Am 3. Juli 1926 wurde ich, G e r h a r d R u b a n , als Sohn des kaufmännischen Angestellten Hermann Ruban und seiner Ehefrau Gertrud Ruban, geb. Schulze, in Motzen, Krs. Teltow, geboren.

Meine Kindheit verlebte ich in Motzen, Berlin und Wildau, Krs. Teltow, besuchte dort von 1933 bis 1937 die Volksschule und anschließend bis Herbst 1944 die Friedrich-Wilhelm-Oberrealschule in Königs Wusterhausen. Wegen einer Fußverletzung vom Wehrdienst befreit, leistete ich Kriegshilfsdienst und erhielt im April 1945 den Reifevermerk. Vom Oktober 1945 bis März 1946 besuchte ich die Oberschule in Eichwalde und legte dort die Reifeprüfung ab. Zum Sommersemester 1946 wurde ich an der damaligen Universität Berlin zum Studium der Mathematik zugelassen, wechselte später zur Fachrichtung Chemie über und wurde zum Sommersemester 1949 an der Freien Universität Berlin immatrikuliert. Meine Diplomarbeit begann ich Anfang März 1954 im Fritz-Haber-Institut bei Herrn Prof. Dr. Dr. Dr. Stranski, unter der speziellen Anleitung von Herrn Prof. Dr. Plieth, legte im November 1957 die Diplomprüfung in Chemie an der Freien Universität Berlin ab und widmete mich anschließend der vorliegenden Arbeit. Nebenbei war ich vom Februar 1955 bis zum April 1960 bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker als freier Mitarbeiter in der Redaktionsabteilung West des Chemischen Zentralblatts tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren für
Mathematik: H.L.Schmid, E. Schmidt, K. Überreiter, A. Dinghas;
Physik: Chr. Gerthsen, H. Lassen, M. Päsler;
Physikalische Chemie: K.F.Bonhoeffer, I.N. Stranski, K. Plieth;
Anorganische Chemie: E. Thilo, R. Lorenz, K. F. Jahr;
Organische Chemie: F. Just, G. Schenck, W. Lautsch, W. Broser;
Mineralogie: P. Ramdohr, J.-E. Hiller, K.-R. Mehnert.